

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Снытников Павел Валерьевич

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ МЕТОДАМИ
ИЗБИРАТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ И МЕТАНИРОВАНИЯ МОНООКСИДА
УГЛЕРОДА**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
Глава 1 Обзор литературы	18
1.1 Вводные замечания	18
1.2 Избирательное окисление CO	23
1.2.1 Монометаллические катализаторы на основе платиноидов	26
1.2.2 Биметаллические Pt-содержащие катализаторы	27
1.2.3 Au-содержащие катализаторы	28
1.2.4 Cu-содержащие катализаторы	31
1.2.5 Возможности и перспективы применения структурированных катализаторов и реакторов	36
1.3 Избирательное метанирование CO	40
1.3.1 Ru-содержащие катализаторы	41
1.3.1.1 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия	42
1.3.1.2 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на оксид титана	43
1.3.1.3 Влияние природы оксидного носителя на свойства Ru-содержащих катализаторов	46
1.3.1.4 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на углеродные материалы	50
1.3.2 Ni-содержащие катализаторы	51
1.3.2.1 Влияние природы носителя и предшественника Ni на каталитические свойства	51
1.3.2.2 Влияние промотирующих добавок на каталитические свойства	59
1.3.3 Структурированные катализаторы	63
1.3.4 Возможные механизмы метанирования оксидов углерода	66
1.3.4.1 Метанирование CO	67
1.3.4.2 Метанирование CO ₂	68
1.3.4.3 Избирательное метанирование CO	69
1.4 Выводы из литературного обзора	70
Глава 2 Методики экспериментов	72
2.1 Методические подходы по исследованию избирательного окисления CO	72
2.1.1 Каталитические эксперименты	72
2.1.1.1 Схема экспериментальной установки	72
2.1.1.2 Конструкция каталитических реакторов	74
2.1.1.3 Условия проведения экспериментов	75
2.1.1.4 Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов	76
2.1.2 Методики приготовления катализаторов	78

2.1.2.1	Гранулы оксидных медно-цериевых катализаторов.....	79
2.1.2.2	Оксидные медно-цериевые катализаторы, нанесенные в каналы микрореактора	80
2.1.2.3	Гранулы биметаллических Au-Cu катализаторов	81
2.1.2.4	Гранулы биметаллических Pt-M (M=Ni, Co, Fe) катализаторов	82
2.2	Методические подходы по исследованию избирательного метанирования CO	83
2.2.1	Каталитические эксперименты	83
2.2.1.1	Схема экспериментальной установки	83
2.2.1.2	Конструкция каталитических реакторов	85
2.2.1.3	Предобработка катализаторов и условия проведения экспериментов	88
2.2.1.4	Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов.....	89
2.2.2	Методики приготовления катализаторов.....	92
2.2.2.1	Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода	92
2.2.2.2	Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на ZrO ₂	93
2.2.2.3	Fe-, Co- и Ni/CeO ₂ катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов	94
2.2.2.4	Ni/CeO ₂ катализаторы с добавками галогенов (F, Cl, Br).....	95
2.2.2.5	yNi(Cl _x)/CeO ₂ катализаторы с различным содержанием Ni и Cl.....	96
2.2.2.6	Структурированные 10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂ катализаторы	97
2.3	Физико-химические методы исследования катализаторов.....	100
Глава 3 Избирательное окисление CO в реформате на гранулированных катализаторах		106
3.1	Оксидные медно-цериевые катализаторы	106
3.1.1	Катализаторы, приготовленные методом Пекини	106
3.1.1.1	Каталитические свойства	107
3.1.1.2	Физико-химические свойства	110
3.1.2	Катализаторы, приготовленные методом пропитки	113
3.1.2.1	Физико-химические характеристики	114
3.1.2.2	Каталитические свойства	118
3.2	Нанесенные биметаллические катализаторы	120
3.2.1	Нанесенные биметаллические Au-Cu катализаторы.....	121
3.2.1.1	Физико-химические характеристики	123
3.2.1.2	Каталитические свойства	128
3.2.1.3	Сопоставление биметаллических Au-Cu катализаторов в избирательном окислении CO.....	133

3.2.2	Биметаллические Pt-M (M=Fe, Co, Ni) катализаторы.....	134
3.2.2.1	Наночастицы Pt-M (M = Fe, Co, Ni)	135
3.2.2.2	Нанесенные биметаллические Pt-Co катализаторы	140
3.3	Заключение к Главе 3.....	146
Глава 4	Избирательное окисление СО в реформате в микроканальных реакторах с оксидным медно-цериевым катализатором.....	149
4.1	Исследования микроканальных реакторов.....	149
4.1.1	Физико-химические характеристики каталитических покрытий в каналах микрореакторов	149
4.1.2	Каталитические свойства 5Cu/CeO ₂ катализатора, нанесенного на стенки микроканалов.....	151
4.1.3	Сравнение каталитических характеристик 5Cu/CeO ₂ катализатора в проточном реакторе с неподвижным слоем и в микроканальном реакторе	161
4.1.4	Математическая модель избирательного окисления СО и кинетика реакций окисления СО и Н ₂	164
4.1.5	Оптимальная толщина каталитического покрытия: оценка влияния внутренней диффузии на протекание реакций.....	168
4.2	Исследование работы блока микроканальных реакторов.....	173
4.2.1	Влияние температуры и скорости потока реакционной смеси.....	173
4.2.2	Очистка водородсодержащего газа от СО в "автотермическом" режиме работы блока микрореакторов.....	175
4.2.3	Сопоставление характеристик микроканальных реакторов для глубокой очистки водородсодержащих смесей от СО.....	177
4.3	Заключение к Главе 4.....	178
Глава 5	Избирательное метанирование СО в реформате на гранулированных катализаторах	180
5.1	Влияние природы оксидного носителя на свойства Ni-содержащих катализаторов	180
5.1.1	Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода	180
5.1.2	Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на γ -Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂	182
5.2	Cl-содержащие Ni/CeO ₂ катализаторы.....	187
5.2.1	Влияние содержания хлора на активность и селективность катализаторов	188
5.2.2	Влияние содержания Ni на активность и селективность катализаторов	191
5.2.3	Влияние концентрации СО в реформате и скорости потока на протекание реакции.....	194
5.2.4	Физико-химические характеристики катализаторов	197

5.2.4.1	Содержание Ni и S _{БЭТ}	197
5.2.4.2	Рентгенофазовый анализ (РФА)	197
5.2.4.3	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновский микроанализ (EDX)	199
5.2.4.4	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	204
5.2.4.5	Предполагаемая модель $\gamma\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов	207
5.2.5	Влияние метода введения хлора на активность и селективность Cl-содержащих 10Ni/CeO ₂ катализаторов	208
5.2.5.1	Физико-химические свойства	208
5.2.5.2	Каталитические свойства	216
5.2.6	Стабильность катализаторов	218
5.3	Избирательное метанирование CO в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO ₂ катализаторах, приготовленных из нитратов и хлоридов металлов	221
5.3.1	Каталитические свойства.....	221
5.3.2	Физико-химические характеристики и взаимосвязь с каталитическими свойствами	223
5.4	Избирательное метанирование CO в реформате на Ni/CeO ₂ катализаторах, допированных галогенами (F, Cl, Br).....	228
5.4.1	Каталитические свойства.....	228
5.4.2	Физико-химические характеристики.....	230
5.5	Механизм реакций метанирования оксидов углерода на Ni/CeO ₂ катализаторах	233
5.5.1	Кинетика реакций отдельного метанирования CO и CO ₂	233
5.5.2	Природа поверхностных соединений по данным ИКС in situ	236
5.5.3	Совместное метанирование CO и CO ₂	240
5.5.4	Взаимное влияние CO, CO ₂ и паров H ₂ O на протекание реакции избирательного метанирования CO.....	245
5.6	Сопоставление свойств Ni/CeO ₂ с другими катализаторами избирательного метанирования CO	251
5.7	Заключение к Главе 5.....	252
Глава 6	Избирательное метанирование CO в реформате на структурированных Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторах	256
6.1	Испытания структурированного 10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂ /MCH катализатора в лабораторном реакторе.....	256
6.1.1	Стабильность катализатора и влияние температуры на протекание реакции.....	256
6.1.2	Влияние скорости потока реагентов на протекание реакции	258

6.2 Испытания структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{MCH}$ катализатора в пилотном реакторе	259
6.3 Композитный структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор	264
6.3.1 Физико-химические характеристики	264
6.3.1.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)	264
6.3.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновский микроанализ (EDX)	266
6.3.1.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)	267
6.3.1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)	268
6.3.2 Каталитические свойства	271
6.3.3 Стабильность катализатора	276
6.3.4 Оценка удельных характеристик структурированного катализатора для очистки реформата от СО с целью его использования для питания топливных элементов ..	277
6.4 Заключение к Главе 6	278
Заключение и выводы	280
Список сокращений и условных обозначений	284
Благодарности	286
Список литературы	288

Введение

В настоящее время проявляется большой интерес к исследованию, разработке и коммерциализации топливных элементов (ТЭ) – электрохимических устройств, непосредственно преобразующих химическую энергию топлива в электричество. Энергоустановки на основе ТЭ считаются перспективными источниками электроэнергии благодаря высокой эффективности, экологичности, модульной конструкции, позволяющей в рамках единой технологии создавать модельный ряд устройств в широком интервале мощностей. Постепенно из разряда экзотических высокотехнологичных устройств, использовавшихся ранее преимущественно в космической отрасли, топливные элементы все чаще начинают восприниматься как неотъемлемый атрибут повседневной жизни. Во всем мире наблюдается устойчивый рост совокупной установленной мощности ТЭ за счет введения в эксплуатацию новых стационарных энергоустановок и резервных источников электроэнергии на основе топливных элементов, используемых для нужд распределенной энергетики. Растет и общее количество мобильных устройств мощностью от нескольких Вт, ориентированных на обеспечение электроэнергией всевозможных электронных гаджетов, до сотен кВт, применяемых на автомобильном, железнодорожном и морском транспорте [1, 2]. Интерес к разработке энергоустановок на основе ТЭ малой мощности среди прочего связан с возникновением новых ниш применения компактных высокоэффективных источников энергии – беспилотных летательных аппаратов, мобильных транспортных платформ, автономных систем связи и слежения и др. При этом неуклонно возрастает доля частного капитала, готового наряду с государством инвестировать в проекты, направленные на разработку и внедрение электрохимических устройств, в том числе и в Российской Федерации [3, 4].

Актуальность темы исследования

Одними из наиболее распространенных ТЭ являются низкотемпературные протонообменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ), рабочая температура которых обычно находится в пределах 50-100°C, что в основном определяется термической устойчивостью полимерной мембраны. Топливом для ПОМТЭ может служить как чистый водород, так и водородсодержащие газовые смеси (реформат), получаемые в процессе окислительной конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии СО [5]. Помимо водорода, реформат обычно содержит, об. %: ~0,5–2 СО, ~20 СО₂ и ~10 Н₂О. Монооксид углерода, присутствующий в реформате в таком количестве, является ядом для анода топливного элемента: прочно адсорбируясь на платине, СО блокирует места адсорбции водорода, из-за чего существенно снижаются показатели работы ПОМТЭ. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо

дополнительно очищать от монооксида углерода, снижая его концентрацию ниже уровня 10^{-3} об.% (10 ppm) [6, 7].

В качестве альтернативы процессу короткоциклового адсорбции (КЦА), применяемому в промышленных установках получения больших количеств водорода для нужд нефтепереработки, с конца 90-х годов прошлого века интенсивно исследуются два каталитических процесса глубокой очистки реформата от монооксида углерода: избирательное (селективное) окисление CO и избирательное метанирование CO. Их основное преимущество заключается в возможности применения в составе компактных топливных процессоров (устройствах получения реформата), рассчитанных на производительность до нескольких десятков кубических метров водородсодержащего газа в час, там, где использование процесса КЦА технически и экономически неоправданно. Актуальность данной темы обусловлена: отсутствием активных и при этом селективных катализаторов, позволяющих избирательно проводить очистку водородсодержащих смесей от CO; отсутствием подходов по приготовлению структурированных систем, обеспечивающих высокую теплопроводность катализаторов, что продиктовано высокими экзотермическими эффектами протекающих реакций в обоих процессах очистки.

В итоге, основные требования, предъявляемые к системе очистки реформата от монооксида углерода, заключаются в обеспечении содержания CO в водородсодержащем газе не выше 10 ppm в течение длительного срока эксплуатации топливного процессора, простоте конструкции, возможности быстрого запуска и останова.

Степень разработанности темы исследования

Реакцию избирательного окисления CO в качестве метода очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода предлагалось использовать еще в 20-30-х годах 20-го века [8]. После формулирования требований к составу водородсодержащих смесей, способных выступать в качестве топлива для низкотемпературных ПОМТЭ, стало ясно, что предложенные ранее катализаторы не обеспечивают требуемый уровень очистки от CO и высокую селективность. В этой связи, начиная с 90-х годов прошлого века, ведутся обширные работы по поиску активных и селективных катализаторов избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях. Исследования, результаты которых обобщены в тексте диссертации, были инициированы в 1999 г и поэтому оказали весомое влияние на формирование основных направлений данной тематики.

Несмотря на то, что реакция метанирования CO также известна уже достаточно давно [9], процесс избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ и паров воды был мало изучен. Согласно литературным данным активными катализаторами метанирования оксидов углерода являются нанесенные на оксидные носители металлы VIII группы (преимущественно Ru и Ni).

В литературе часто приводятся данные по активности и селективности катализаторов в модельных смесях, содержащих недостаточное количество CO, CO₂ или H₂O, что не позволяет достоверно и обоснованно оценить их работу в реальной водородсодержащей смеси (реформате). При этом нет достаточной информации о влиянии предшественников активного компонента и природы нанесенного металла на свойства катализаторов избирательного метанирования CO.

Цель работы – разработка эффективных катализаторов и структурированных систем на их основе для очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода, установление закономерностей протекания реакций избирательного окисления и избирательного метанирования CO в реформате.

Для достижения данной цели решались следующие *задачи*:

в области избирательного окисления CO

1. Синтез и исследование оксидных медно-цериевых катализаторов в реакции избирательного окисления CO в реформате. Выбор способа приготовления катализаторов, подходящего для нанесения на стенки каналов микроструктурированных реакторов. Установление взаимосвязи между структурой катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления CO в реформате.
2. Разработка способа нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки микроканальных реакторов и проведение систематических исследований в реакции избирательного окисления CO в реформате. Проведение масштабирования процесса очистки реформата от монооксида углерода: изготовление и испытание реакторного блока, состоящего из параллельно соединенных микрореакторов.
3. Разработка кинетической модели протекания реакции избирательного окисления CO в реформате на оксидных медно-цериевых катализаторах и проведение математического моделирования работы микроканальных реакторов. Оценка влияния внутренней диффузии и определение оптимальной толщины слоя катализатора.
4. Синтез биметаллических Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов с использованием двойных комплексных солей и их исследование в реакции избирательного окисления CO в реформате. Определение влияния структуры нанесенных биметаллических частиц на свойства (активность и селективность) катализаторов.

в области избирательного метанирования CO

5. Синтез и исследование Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂ в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Определение влияния носителя, природы металла и предшественника на свойства катализаторов. Изучение влияния галогенов (F, Cl и Br) на активность, селективность и структурные

характеристики Ni/CeO₂ катализаторов. Оптимизация состава и способа приготовления хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов.

6. Систематическое изучение механизма и разработка кинетической модели реакций метанирования оксидов углерода, определение ее кинетических параметров; установление закономерностей протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате на наиболее эффективных хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторах.
7. Разработка оригинального способа синтеза, приготовление и исследование хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов, нанесенных на подложки из металлических сеток. Проведение масштабирования процесса: изготовление пилотного реактора и его испытание в реакции избирательного метанирования СО в реформате.

Научная новизна работы

Предложены новые методы синтеза медно-цериевых катализаторов, показано, что реакционная среда оказывает решающее действие на окончательное формирование структуры катализатора и его активных центров. Установлена взаимосвязь между структурой катализаторов, их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления СО в реформате.

Впервые систематически исследовано протекание реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях в микроканальных реакторах с нанесенным Cu/CeO₂ катализатором. Определены оптимальные условия очистки реформата от монооксида углерода, при которых достигается снижение концентрации СО до уровня менее 10 ppm.

Проведено моделирование работы микроканального реактора и выполнена оценка оптимальной толщины каталитического покрытия. Продемонстрирована возможность масштабирования микрореакторной технологии: успешно испытан блок микрореакторов, позволяющий проводить очистку реформата от СО в количестве, достаточном для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью ~100 Вт.

Впервые с использованием двойной комплексной соли [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O приготовлены биметаллические Au-Cu катализаторы, нанесенные на SiO₂, γ-Al₂O₃ и CeO₂, и изучены их свойства в реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях. При помощи комплекса физико-химических методов надежно доказан факт формирования двойной комплексной соли в пористом пространстве носителей, и показано, что при ее разложении происходит диспергирование с образованием частиц Au-Cu твердых растворов, состав которых варьировался в зависимости от носителя. Продемонстрировано определяющее влияние носителя на активность и селективность биметаллических Au-Cu катализаторов в реакции избирательного окисления СО в реформате.

Впервые с использованием двойных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приготовлены катализаторы в виде биметаллических нанопорошков $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), активность и селективность которых в реакции избирательного окисления CO в реформате превышала активность монометаллических частиц Pt. На примере $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора при помощи комплекса физико-химических методов надежно доказан факт формирования двойной комплексной соли на поверхности носителя. Показано, что при ее разложении происходит диспергирование с образованием частиц твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, который проявлял высокую активность и селективность в реакции избирательного окисления CO, позволяя снижать концентрацию CO до уровня менее 10 ppm при температурах 70-95 °C.

Впервые для применения в реакции избирательного метанирования CO в реформате предложены Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов, и проведено их систематическое исследование. Изучение роли галогенов (F, Cl и Br) позволило выявить, что только введение хлора способствует увеличению селективности по отношению к метанированию CO.

Показано, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы являются наиболее эффективными для глубокой очистки реформата от CO. При помощи комплекса физико-химических методов было доказано, что введение хлора приводит к образованию фазы и устойчивых поверхностных оксихлоридов церия (CeOCl), которые препятствуют активации CO₂ на поверхности CeO₂, тем самым активность катализатора в метанировании CO₂ уменьшается, а селективность реакции избирательного метанирования CO увеличивается.

Впервые изготовлены структурированные каталитические системы на основе Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторов, нанесенных на металлические сетчатые подложки. Испытания процесса избирательного метанирования CO в реформате, проведенные в лабораторных и пилотных реакторах, продемонстрировали, что процедура приготовления структурированных систем позволяла сохранить каталитические свойства Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторов. Проведенные оценки показали, что разработанный структурированный катализатор является перспективным для использования в устройствах глубокой очистки реформата от CO для питания низкотемпературных ПОМТЭ мощностью от нескольких сотен Вт до нескольких десятков кВт.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследование закономерностей протекания реакции избирательного окисления и избирательного метанирования CO в реформате позволило получить новые как фундаментальные, так и прикладные знания.

Детальное изучение структуры оксидного медно-цериевого катализатора, условий протекания, механизма и кинетики реакции избирательного окисления монооксида углерода совместно с разработкой подходов по нанесению активного компонента в виде покрытий на стенки каналов микроструктурированных реакторов позволило успешно продемонстрировать эффективную работу блока из 26 параллельно соединенных микрореакторов, позволяющих проводить очистку реформата от СО до уровня ниже 10 ppm для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью ~100 Вт.

На примере синтеза Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов продемонстрированы преимущества нового способа получения биметаллических систем с заданной структурой активного компонента, основанного на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. При использовании биметаллических катализаторов наблюдали синергетический эффект: добавка второго металла приводила к улучшению каталитических свойств по сравнению с монометаллическими образцами. Использованный метод приготовления биметаллических катализаторов посредством разложения двойных комплексных солей отличался простотой реализации, не требовал использования дорогих или сложных реактивов и поэтому может быть легко адаптирован для получения других каталитических композиций, представляющих интерес для широкого круга каталитических процессов.

Детальное изучение влияния природы металла, добавок галогенов, условий протекания, механизма и кинетики реакций метанирования оксидов углерода позволило разработать эффективный хлорсодержащий Ni/CeO₂ катализатор избирательного метанирования СО в реформате. Востребованные на практике структурированные системы на основе Cl-содержащего Ni/CeO₂ катализатора, нанесенного на металлотканую подложку, были способны снижать содержание СО в реформате до уровня ниже 10 ppm. Присутствие на поверхности катализатора хлора или фазы оксихлорида церия, препятствующих активации СО₂, позволяло проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от СО при селективности выше 70% в широком температурном диапазоне. Полученные в этой работе результаты были использованы при разработке и проведении испытаний пилотных реакторов для глубокой очистки реформата от СО.

Таким образом, каталитическими методами решена проблема глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя этапы синтеза катализаторов методом полимерного предшественника (методом Пекини), методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами предшественника. Приготовленные катализаторы были

исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбции CO. Для изучения механизмов протекания реакций избирательного окисления CO и избирательного метанирования CO и разработки кинетических моделей были определены кинетические параметры из экспериментальных данных. Природу поверхностных соединений на поверхности катализаторов при протекании метанирования CO и CO₂ исследовали методом ИК-спектроскопии *in situ*.

Положения, выносимые на защиту

- Взаимосвязь между структурой оксидных медно-цериевых катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления CO в реформате.
- Кинетическая модель протекания реакции избирательного окисления CO в реформате на оксидных медно-цериевых катализаторах, нанесенных на стенки микроканальных реакторов.
- Биметаллические Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенные катализаторы, приготовленные с использованием двойных комплексных солей, и закономерности протекания реакции избирательного окисления CO в реформате на этих катализаторах.
- Влияние природы металла, носителя и добавок галогенов (F, Cl и Br) на каталитические и физико-химические свойства Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.
- Хлорсодержащий Ni/CeO₂ катализатор, основные закономерности и механизм протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате.
- Структурированный хлорсодержащий Ni/CeO₂ катализатор, нанесенный на металлотетчатые подложки, и его каталитические свойства в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов исследования свойств катализаторов. Полученные экспериментальные результаты воспроизводятся и согласуются с литературными данными.

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях: Российской конференции «Механизмы каталитических реакций», MCR (2006, Санкт-Петербург, Россия); Международной конференции «Механизмы каталитических реакций», MCR (2009, Новосибирск, Россия; 2017, Светлогорск, Россия); Европейском конгрессе по катализу, EUROPACAT (2005, София, Болгария; 2007, Турку,

Финляндия; 2009, Саламанка, Испания; 2011, Глазго, Великобритания; 2013, Лион, Франция; 2015, Казань, Россия; 2017, Флоренция, Италия; 2019, Аахен, Германия); Международной конференции по микрореакторным технологиям IMRET-11 (2010, Киото, Япония); Международном симпозиуме по химической технологии ISCRE-22 (2012, Маастрихт, Нидерланды); Международной конференции по получению водорода, ICH2P (2011, Салоники, Греция; 2018, Загреб, Хорватия); Международном форуме «Водородные технологии для производства энергии» (2006, Москва, Россия); II Международном форуме «Водородные технологии для развития мира» (2008, Москва, Россия); III Всероссийском семинаре с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (2006, Екатеринбург, Россия); Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (2017, 2018, Суздаль, Россия); Семинаре по топливным элементам и выставке по энергетике (2015, Лос-Анджелес, США); VI Российской конференции "Научные основы приготовления и технологии катализаторов", V Российской конференции "Проблемы дезактивации катализаторов" (2008, Туапсе, Россия); Международном форуме по нанотехнологиям (2008, 2010, Москва, Россия); Международной конференции по структурированным катализаторам и реакторам, ICOSCAR-3 (2009, Искья, Италия); VI Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (2009, Казань, Россия); XIX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (2010, Новосибирск, Россия); XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2011, Суздаль, Россия); Международной конференции «Катализ для возобновляемых источников: Топливо, Энергия, Химическое сырье», CRS-4 (2017, Габиче-Маре, Италия); Международной конференции по химическим реакторам CHEMREACTOR (2008, Мальта; 2010, Вена, Австрия; 2012, Люксембург; 2018, Гент, Бельгия); Токийской конференции по передовой каталитической науке и технологии, ТОСАТ-8 (2018, Йокогама, Япония), Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (2014, Самара, Россия; 2017, Нижний Новгород, Россия).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 23 статьи и 1 обзор в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и/или Scopus и входящих в список ВАК, получено 8 патентов на изобретения Российской Федерации.

Личный вклад соискателя заключался в формулировании цели и задач исследования, выборе методов проведения экспериментальной работы, планировании и разработке новых методик синтеза катализаторов, проведении каталитических экспериментов, математическом моделировании, участии в разработке конструкций пилотных реакторов и их тестировании, интерпретации данных каталитических экспериментов и физико-химических методов,

обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций, в обеспечении условий для практического применения этих результатов. К личному вкладу автора можно отнести и подготовку кадров при проведении данного исследования, так как значительная часть соавторов публикаций по теме диссертации являлись аспирантами и студентами, обучавшимися или выполнявшими научно-исследовательские работы под руководством автора: в тексте диссертации частично используются результаты, представленные в трех кандидатских диссертациях и четырех дипломных работах.

Связь с выполненными научно-исследовательскими работами

Руководство проектами:

1. Проекты в рамках базового бюджетного финансирования Института катализа СО РАН (2005-2020 гг.), - руководитель блоков (направлений) проектов по исследованиям катализаторов для удаления СО из синтез-газа.
2. Государственный контракт № 02.442.11.7070, «Разработка и исследование наноструктурированного медно-цериевого катализатора для процесса получения водорода для питания топливных элементов» (2005 г.).
3. Государственный контракт № 02.442.11.7239 «Получение и очистка водорода из диметилового эфира для питания топливных элементов» (2006 г.).
4. Персональный грант ИНТАС для молодых ученых - кандидатов наук «Исследование катализаторов избирательного окисления СО в микроканальных реакторах» (INTAS YS Fellowship № 06-1000014-5774 «Investigations of preferential CO oxidation catalysts in microstructured reactors») (2007-2008 гг.), стажировка Снытникова П.В. в Техническом университете Эйндховена, Нидерланды.
5. Грант Фонда «Глобальная энергия» МГ-2007/04/1 «Получение водорода из метанола, диметилового эфира и этанола для питания топливных элементов» (2007-2009 гг.).
6. Государственный контракт № 999 «Наноструктурированные полиметаллические катализаторы и мембраны, полученные с использованием двойных комплексных солей и продуктов их термолитического разложения: разработка методов синтеза, исследование физико-химических и каталитических свойств» (2009-2011 гг.).
7. Грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-5602.2010.3 «Технология глубокой очистки водородсодержащих газовых смесей от монооксида углерода на основе наноструктурированных никель- и медно-цериевых катализаторов в микро- и милликанальных реакторах» (2010-2011 гг.).
8. Государственный контракт № 11.519.11.3021 «Дизайн и синтез наноматериалов для интенсификации и рационального применения химических процессов» (2011-2013 гг.).

Участие в качестве исполнителя:

9. Междисциплинарный интеграционный проект СО РАН № 112 «Физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных полиметаллических систем, полученных с использованием двойных комплексных солей и продуктов их термолиза» (2009-2011 гг.), ученый секретарь проекта.
10. Грант РФФИ 14-03-00457а «Исследование катализаторов, содержащих оксид церия, в реакциях окисления и гидрирования: корреляции "состав - структура поверхности - каталитические свойства" (2014-2016 гг.), исполнитель проекта.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и выводов, а также списка цитируемой литературы. Работа изложена на 325 страницах, содержит 102 рисунка, 27 таблиц, список литературы содержит 468 наименований.

Глава 1 посвящена литературному обзору, в котором представлены способы очистки реформата от СО и рассмотрено современное состояние исследований в области разработки катализаторов и условий проведения реакции избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате. Выбраны наиболее перспективные каталитические системы. На основании литературного обзора поставлены задачи работы. В Главе 2 приведено описание методик каталитических экспериментов, синтеза катализаторов, методов исследования их физико-химических свойств, а также конструкций микрореакторов избирательного окисления СО и пилотных реакторов избирательного метанирования СО, использованных в экспериментах при масштабировании процессов очистки реформата от монооксида углерода. Глава 3 посвящена исследованию оксидных медно-цериевых катализаторов и биметаллических Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов. Обсуждаются закономерности между структурой катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления СО в реформате. В Главе 4 представлены результаты по исследованию микроструктурированных реакторов с нанесенным на стенки каналов оксидным медно-цериевым катализатором. Обсуждается макрокинетическая модель протекания реакции избирательного окисления СО в реформате, проводится оценка влияния внутренней диффузии, на основании результатов математического моделирования делается заключение об оптимальной толщине слоя катализатора в микроканалах. Приведены результаты по масштабированию технологии: испытаниям реакторного блока, состоящего из параллельно соединенных микрореакторов. Глава 5 посвящена исследованию протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате на промышленных Ni-содержащих катализаторах, а также Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах, нанесенных на различные носители. Обсуждается влияние добавок галогенов (F, Cl и Br) на свойства Ni/CeO₂

катализаторов в реакции избирательного метанирования СО в реформате. Подробно рассмотрены способы приготовления, каталитические и физико-химические свойства СІ-содержащих Ni/CeO₂ катализаторов. По результатам исследований установлена зависимость свойств катализаторов от природы металла и предшественника. Также обсуждаются закономерности, механизм и кинетическая схема протекания реакций метанирования оксидов углерода; роль каждого компонента катализатора в проведении реакции. В Главе 6 рассмотрены результаты испытаний процесса избирательного метанирования СО в реформате, проведенных в лабораторных и пилотных реакторах. Обсуждаются перспективы использования разработанного структурированного катализатора в устройствах глубокой очистки реформата от СО для питания низкотемпературных ПОМТЭ мощностью от нескольких сотен Вт до нескольких десятков кВт.

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация по своим задачам, содержанию, новизне, методам исследования соответствует формуле специальности 02.00.15 «Кинетика и катализ» и областям исследований по пунктам:

- п.2 «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования»;

- п.3 «Поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности»;

- п.6 «Разработка новых и усовершенствование существующих каталитических процессов и технологий. Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов. Нестационарные химические превращения».

Диссертационное исследование соответствует приоритетному направлению развития науки, технологий и техники в Российской Федерации «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика»; соответствует критической технологии «Технологии новых и возобновляемых источников энергии, включая водородную энергетику», а также соответствует задачам и ключевым мерам развития водородной энергетики, сформулированным в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года (утвержденной распоряжением Правительства Российской Федерации от 09.06.2020 №1523-р).

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Вводные замечания

Несмотря на рост производства и потребления энергии за счет возобновляемых ресурсов (солнечно - ветровой энергетики, использование биомассы), активному распространению и внедрению различных соответствующих устройств генерации и аккумуляирования энергии, прогнозируется, что еще на многие десятилетия ископаемые ресурсы (в первую очередь нефть и природный газ) будут составлять основу мирового энергопотребления. Увеличение эффективности использования углеводородного сырья при улучшении эксплуатационных характеристик (немаловажный фактор для конечного потребителя) связывается с применением топливных элементов и технологий хранения водорода для нужд распределенной энергетики [10, 11].

Одними из наиболее распространенных ТЭ являются низкотемпературные ПОМТЭ, которые, как и любой другой тип топливных элементов, состоят из электролита, анода и катода. В качестве электролита в ПОМТЭ используют мембраны на основе перфторированной полимерной сульфокислоты, из которых наибольшую известность и распространение получила мембрана марки «Nafion». Исследования по совершенствованию электролита продолжаются в направлении увеличения стабильности, расширения диапазона рабочих температур, устойчивости к замерзанию, повышения плотностей тока [12–23]. Обычно электроды–катализаторы ПОМТЭ (анод и катод) состоят из одного или более благородных металлов, преимущественно платины, нанесенных на углеродный материал. Из-за термической стабильности полимерной мембраны, максимальная температура работы ПОМТЭ не превышает 120 °С, рабочая температура обычно находится в пределах 50-100 °С. С одной стороны, это имеет ряд преимуществ: в первую очередь - простота конструкции и возможность быстрого запуска и останова. С другой стороны, низкая рабочая температура предъявляет высокие требования к чистоте используемого топлива: содержание СО в водороде не должно превышать 10^{-3} об.% (10 ppm).

Кроме стационарного применения (основное и резервное электропитание различных объектов) привлекательные технические характеристики и потребительские свойства электрохимических генераторов (высокий коэффициент полезного действия, отсутствие шума и вибраций) обусловили высокий интерес всех мировых концернов автопроизводителей к разработке электротранспорта с силовой установкой на базе ПОМТЭ [24]. На сегодняшний день можно констатировать, что работы, начатые в начале 90-х годов прошлого века в итоге увенчались успехом, и коммерческие мелкосерийные продажи легковых автомобилей с топливными элементами стартовали у ряда компаний [25]. Например, с декабря 2014 года

Тойота предлагает модель Toyota Mirai, компания Хёндэ, начав в 2013 году продажи Hyundai ix35 FCEV, в 2018 вывела на рынок второе поколение легкового автомобиля с ПОМТЭ - Hyundai NEXO. С 2017 года Хонда осуществляет продажи Honda Clarity Fuel Cell. Во всех этих автомобилях хранение водорода осуществляется в баллонах при давлении до 700 атм. Из этого следует, что разрабатываемые ранее технологии [24] по конверсии привычного углеводородного топлива (в первую очередь бензина и дизеля) в топливном процессоре (устройстве, предназначенном для получения водородсодержащего газа из различного сырья) на борту транспортных средств временно отошли на второй план. Учитывая явные успехи в технологиях компактного безопасного криогенного и сжатого хранения и транспортировки водорода, совершенно ясно, что именно в эту сторону будет направлен вектор дальнейшей коммерциализации и стратегического развития технологий водородной энергетики для легкового автотранспорта.

Но существует и обратная сторона медали. В большинстве научно-исследовательских работ, выполненных за последние 20 - 25 лет, ожидалось, что на момент начала массового использования топливных элементов инфраструктура по снабжению топливом (водородом) будет уже в основном создана, отлажена логистика: будет доступно с точки зрения конечного потребителя достаточное количество водородных заправок и проблема «курицы и яйца» будет тем самым решена. Однако эти прогнозы оказались чрезмерно оптимистичными. Действительно, ряд компаний (Air Liquide, Linde, Shell, Hydrogenics, и др.) предлагают свои решения и готовые продукты, обоснованно полагая, что основное количество водорода будут продолжать производить стационарно из природного газа (по технологии паровой конверсии с последующей мембранной или короткоцикловой адсорбционной очисткой), а в долгосрочной перспективе из синтетического метана или путем электролиза воды и водяного пара (эти процессы позволяют сглаживать суточные и сезонные колебания производства и потребления электроэнергии) [26–33]. Тем не менее, количество введенных в эксплуатацию водородных заправок все еще невелико. По данным различных обзоров, пресс-релизов, по всему миру начинают строиться водородные заправки: в США (в основном в штате Калифорния), в Южной Корее их количество исчисляется уже десятками. Германия планирует увеличить количество водородных заправок с 50 до 400 к 2023 году, в планах Японии заложено строительство 700 заправочных станций к 2025 году в дополнение к ста уже построенным. Но даже после этого их количество будет на порядок меньше количества автозаправочных станций, распространяющих привычные всем углеводороды. Использование имеющейся и активно развиваемой инфраструктуры транспортировки и потребления природного газа также пока оказывается недостаточно для удовлетворения всех нужд массового потребления и масштабное применение как стационарных энергоустановок, так и автомобилей с ТЭ, заправляющихся чистым

водородом, может затянуться на долгие годы, сдерживаясь развитием необходимой инфраструктуры.

Именно поэтому, все мировые научно-исследовательские центры и инженерные компании, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе топливных элементов, продолжают проводить научные исследования и конструкторские работы по получению водорода в компактных топливных процессорах из веществ с высокой энергетической плотностью, удобных для хранения и транспортировки: природного газа и пропан-бутановых смесей, основных логистических топлив (авиационного керосина и дизельного топлива), синтетических кислородсодержащих соединений (метанола, этанола, диметилового эфира, диметоксиметана) [34, 35]. Предлагаемая альтернативная концепция связана с гибридными системами, когда топливные элементы выступают в качестве вспомогательной энергоустановки в дополнение к основной силовой системе: например, блоку аккумуляторных батарей, обеспечивающему базовую дистанцию пробега легкового автомобиля; дизельному двигателю, установленному на грузовом автомобиле или авиационным турбинам на самолете [36, 37]. Такой подход призван многократно увеличить дальность пробега электромобиля без подзарядки от стационарной электросети, сделав его более автономным, или улучшить эффективность использования топлива в режимах, когда основной двигатель либо выключен, либо работает наименее эффективно на холостом ходу - во время остановок, во время погрузочных работ в грузовых терминалах, стоянок в аэропорту [38–42]. Также интеграция топливный процессор – ПОМТЭ весьма востребована в стационарных системах, как для основного, так и резервного электропитания различных объектов, когда задача длительного компактного безопасного хранения необходимого количества топлива является приоритетной [3].

Получение водородсодержащего газа (реформата) для питания ПОМТЭ в зависимости от типа топлива проводят в топливном процессоре в несколько стадий [24, 43–49]. Эти стадии схематично представлены на Рисунке 1.1. В процессе паровой конверсии (ПК), парциального окисления (ПО) или автотермического реформинга (АТР) углеводородов или кислородсодержащих органических соединений и последующей реакции паровой конверсии СО (ПК СО) получают газовую смесь, которая наряду с H_2 и N_2 (в случае ПО и АТР) содержит ~20 об.% CO_2 , ~10 об.% H_2O и ~0,5–2 об.% СО. Как уже отмечалось выше, монооксид углерода, присутствующий в таком количестве, является ядом для анода ПОМТЭ и его концентрация должна быть уменьшена до уровня ниже 10 ppm. В качестве альтернативы промышленному процессу короткоциклового адсорбции (КЦА), применение которого экономически оправдано для получения водорода при производительности, начиная от нескольких сотен $m^3/ч$, и который сложно реализуем в компактных топливных процессорах из-за необходимости использования

последовательно переключаемых 3-4 реакторов-адсорберов, с конца девяностых годов прошлого столетия интенсивно исследовали два каталитических процесса: избирательное окисление СО (ИзбОк СО) и избирательное метанирование СО (ИзбМет СО) в водородсодержащих смесях, иногда также называемые «селективное окисление СО» и «селективное метанирование СО», соответственно. В ряде недавних работ был проведен сравнительный анализ этих двух методов глубокой очистки в составе топливного процессора для водородных заправок (система, не интегрированная с ПОМТЭ) и в составе резервного источника питания или вспомогательной силовой установки (ВСУ- система, интегрированная с ПОМТЭ) [50, 51]. Авторы сделали вывод, что для одного и того же типа реформера (АТР или ПК) в системе, не интегрированной с топливным элементом, различия в свойствах и характеристиках реакторов избирательного окисления и избирательного метанирования СО не существенны, преимущества и недостатки обоих процессов были равноценны [50]. Для интегрированной с ТЭ системы (ВСУ) наилучшие показатели были у топливного процессора, схема работы которого состояла из реактора ПК природного газа, неизотермического реактора ПК СО и реактора избирательного метанирования СО [51].

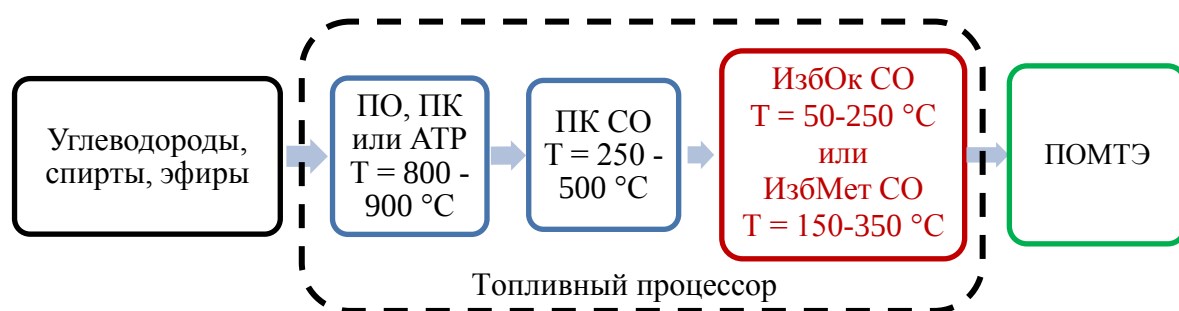
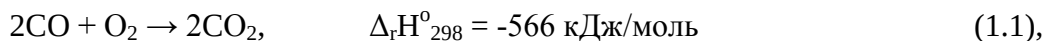


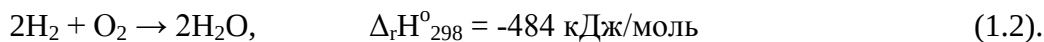
Рисунок 1.1 – Схема получения реформата для питания ПОМТЭ в топливном процессоре.

Это заключение отчасти вступает в противоречие с основной тенденцией последних 20 лет, в течение которых научные поиски наиболее интенсивно были направлены на исследование процесса ИзбОк СО, для которого было предложено значительное количество активных каталитических систем [24, 52–57]. Благодаря высокой производительности этот метод очистки считался наиболее перспективным для применения в мобильных энергоустановках, когда вопросы компактности и веса являются определяющими. Были неоднократно продемонстрированы широкие возможности модификации активности и селективности катализаторов избирательного окисления СО, что предоставляет определенные преимущества при управлении параметрами протекающего процесса и интеграции с другими частями топливного процессора и энергоустановки в целом.

При глубокой очистке реформата от монооксида углерода при помощи ИзбОк СО в него подают кислород (воздух), что приводит к протеканию как целевой реакции окисления СО:

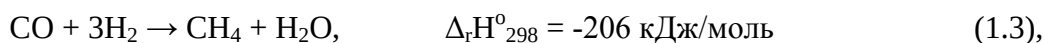


так и нежелательной реакции окисления H_2 :

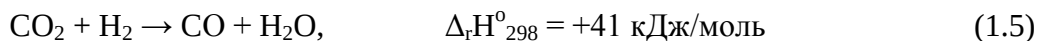
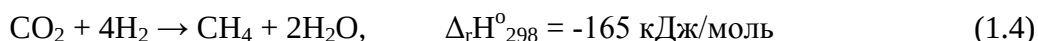


Однако применение этой реакции для глубокой очистки реформата от СО ограничено рядом факторов. Необходимо контролировать соотношение концентраций O_2/CO , которое, как правило, превышает стехиометрическое значение в соответствии с реакцией (1.1) из-за побочного протекания реакции (1.2). Для окисления СО используется воздух, который подается в реформат, что приводит к разбавлению водородсодержащей смеси азотом. Кроме этого, нельзя полностью исключить вероятность самопроизвольного взрыва в случае ошибочного смешения реформата и воздуха в соотношении, приводящего к получению взрывоопасных концентраций водорода и кислорода в смеси. Это требует применения датчиков и других дополнительных устройств, что усложняет конструкцию топливного процессора.

Альтернативным способом глубокой очистки реформата от СО является процесс избирательного метанирования монооксида углерода. По сравнению с избирательным окислением СО в этой области опубликовано существенно меньше работ (см., например, [50–52, 54, 55, 58–61]). Было показано, что основная трудность осуществления процесса избирательного метанирования СО связана с высоким содержанием CO_2 в реформате (~ 20 об.%). Присутствие углекислого газа приводит к протеканию не только целевой реакции метанирования СО:



но и побочных реакций метанирования CO_2 и обратной паровой конверсии СО:



Предложенные для реакции избирательного метанирования монооксида углерода Ni- и Ru- содержащие катализаторы были активны в области температур 175-350 °С при скорости потока реакционной смеси $1000\text{--}27000 \text{ см}^3 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Они хоть и обеспечивали в этих условиях уменьшение содержания СО в реформате до ~ 10 ppm, но лишь в достаточно узком температурном интервале (~ 20 °С) при селективности $\leq 80\%$.

По сравнению с процессом избирательного окисления СО основными недостатками избирательного метанирования СО являются более низкая производительность (активность) катализаторов и большее расходование водорода, обусловленное стехиометрией реакций (1.3) и (1.4). При этом, если катализатор имеет низкую селективность или, другими словами, высокую

активность в метанировании CO_2 , то при недостаточном теплоотводе процесс становится неуправляемым из-за перегрева катализатора и вовлечением в реакцию (1.4) всего присутствующего в смеси количества углекислого газа.

В то же время, в отличие от процесса избирательного окисления CO , при избирательном метанировании CO не требуется использовать дополнительные реагенты, что существенно упрощает конструкцию топливного процессора и не приводит к разбавлению получаемого водородсодержащего газа азотом. Несмотря на более высокий расход водорода в избирательном метанировании монооксида углерода по сравнению с ИзбОк CO , получаемый метан, как правило, утилизируется на выходе из топливного элемента в дожигателе анодных газов, а выделяющееся при этом тепло используется на нужды топливного процессора при проведении эндотермической стадии паровой конверсии исходного топлива.

Таким образом, оба метода имеют как преимущества, так и недостатки. В этой связи для компенсации недостатков этих способов глубокой очистки водородсодержащей смеси от CO предлагалось совмещать обе реакции в одном реакторе [59, 62, 63] и проводить очистку в реакторе с ниспадающим профилем температуры по слою катализатора [64–67].

Далее в этой главе суммированы литературные данные по исследованию закономерностей протекания реакции избирательного окисления CO и избирательного метанирования CO в реформате на нанесенных катализаторах. Основное внимание было уделено реализации этих процессов на каталитических системах, не содержащих благородные металлы, а также их применению в компактных реакторах, входящих в состав топливных процессоров для питания топливных элементов с протонообменной мембраной. Рассмотрены основные представления о механизмах протекания избирательного окисления CO и гидрирования оксидов углерода.

1.2 Избирательное окисление CO

Протекание реакции избирательного окисления CO принято характеризовать выходной концентрацией CO ($[\text{CO}]_{\text{выход}}$), конверсиями CO (X_{CO}), O_2 (X_{O_2}) и селективностью (S_{CO}), которая определяется как отношение количества кислорода, израсходованного на окисление монооксида углерода, к суммарному количеству израсходованного кислорода.

Как уже упоминалось ранее, водородсодержащие смеси, получаемые при помощи паровой, автотермической конверсии или парциального окисления углеводородных топлив и последующей реакции паровой конверсии CO , обычно имеют состав (об.%): 40 – 75 H_2 , 15 – 25 CO_2 , 10–15 H_2O , 0 – 25 N_2 , 0,5 – 2 CO и до 1 CH_4 [24, 43, 44, 68]. Поэтому катализатор ИзбОк CO должен с высокой селективностью окислять монооксид углерода в присутствии

значительных количеств углекислого газа и паров воды, также присутствующих в водородсодержащей смеси.

Наряду с перечисленными выше характеристиками еще одним важным параметром протекания реакции является отношение входных концентраций O_2/CO ($[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$) необходимое для достижения требуемой глубины очистки водородсодержащего газа от монооксида углерода. Чем ниже $[CO]_{\text{выход}}$ и, соответственно, выше X_{CO} и S_{CO} при меньшем отношении $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$, тем лучше катализатор и эффективнее процесс очистки. Поскольку содержание CO в водородсодержащей газовой смеси, подаваемой в ПОМТЭ, не должно превышать 10 ppm, то при начальной концентрации CO в водородсодержащем газе, например, ~1 об.%, конверсия CO должна достигать 99,9%.

В дополнение к этому, важной характеристикой катализаторов ИзбОк CO является ширина температурного интервала или «температурное окно» (ΔT_{10}), в котором достигается требуемая (ниже 10 ppm) глубина очистки от CO .

В начатых в Институте катализа СО РАН в 1999 году работах по систематическому исследованию реакции избирательного окисления монооксида углерода было показано, что на ее протекание влияет целый ряд факторов, основные из которых – природа катализатора и условия проведения процесса (температура, скорость подачи и состав реакционной смеси) [69]. Многие представленные далее литературные данные по окислению CO в водородсодержащих газовых смесях были получены в период выполнения настоящего исследования. Известные на тот момент катализаторы ИзбОк CO можно условно разделить на несколько основных групп: системы на основе платиновых металлов (в основном рассматривались Pt, Ru и Pd) [70–83]; биметаллические платиносодержащие катализаторы [74, 84–91]; золотосодержащие катализаторы [72, 92–97]; оксидные медно-цериевые системы [72, 98–103]. Впоследствии с каждым годом количество публикаций, посвященных исследованию реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях, увеличивалось лавинообразно. В работе [56] на основании литературных данных были сопоставлены свойства различных каталитических систем в избирательном окислении CO в модельных (не содержащих CO_2 и H_2O) смесях. Проведенный сопоставительный анализ выявил, что лучшими характеристиками обладают нанесенные Au-содержащие, оксидные Cu/CeO_2 и Cu/Fe_2O_3 и нанесенные биметаллические Pt-содержащие катализаторы.

Однако, как было убедительно показано [73, 101, 102], присутствие CO_2 и H_2O в водородсодержащей смеси может значительно влиять на свойства катализаторов, уменьшать селективность реакции, сдвигать температурное окно ΔT_{10} в область более высоких температур, а также приводить к его сужению, поэтому, по аналогии с [56], в работе [104] были сопоставлены свойства катализаторов различных типов в реакции избирательного окисления

СО в реформате (в газовых смесях, в дополнение к H_2 содержащих CO_2 и H_2O). На Рисунке 1.2 представлены усредненные данные по максимальной конверсии СО и областям температур, при которой она достигается при протекании реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях в присутствии CO_2 и H_2O на катализаторах различных типов. Также на Рисунке 1.2 представлена типичная кривая зависимости X_{CO} от температуры при проведении каталитической реакции избирательного окисления монооксида углерода на примере $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора [79]. На всех катализаторах с увеличением температуры конверсия СО сначала возрастала, достигала максимума, а затем снижалась. Наблюдаемое уменьшение конверсии СО обусловлено ускорением конкурирующей реакции окисления H_2 и протеканием реакции обратной паровой конверсии СО. Как видно из Рисунка 1.2, близкая к $\sim 100\%$ X_{CO} достигалась на Cu/CeO_2 и биметаллических Pt-Co , Pt-Cu катализаторах. На Pt - и Ru -содержащих катализаторах также возможно добиваться почти 100 %-ой конверсии СО путем подбора носителя и оптимальных условий процесса: правильного подбора параметров реактора, снижения скорости потока и увеличения отношения входных концентраций O_2/CO . Далее будут кратко рассмотрены свойства катализаторов из этих групп.

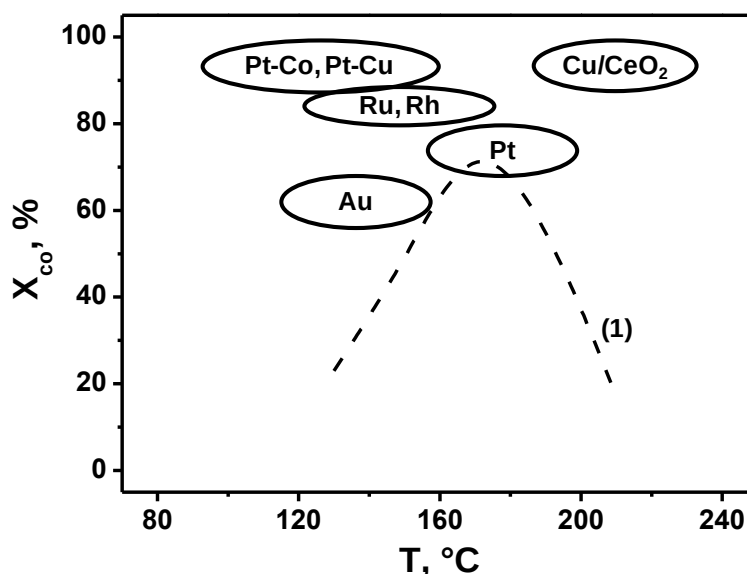


Рисунок 1.2 – Усредненные данные о максимальной конверсии СО при протекании избирательного окисления СО в реальных водородсодержащих смесях, содержащих CO_2 и H_2O , на катализаторах различных типов при скоростях потока $25000 - 100000 \text{ см}^3 \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$ и $[\text{O}_2]_{\text{вход}}/[\text{CO}]_{\text{вход}} = 0,5 - 1,0$ [55, 56, 61, 69, 72, 73, 75, 79, 84, 91, 101, 102, 105–136]. (1) – типичная кривая температурной зависимости конверсии СО при проведении каталитической реакции избирательного окисления СО на примере $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора [79], (Рисунок заимствован из [104]).

1.2.1 Монометаллические катализаторы на основе платиноидов

Среди работ, посвященных исследованию монометаллических катализаторов на основе платиноидов, нет ни одной публикации, где бы была показана высокая эффективность Ir- и Os-содержащих систем. Рассматривавшиеся поначалу как потенциально перспективные Pd-содержащие катализаторы, при сравнимой активности с Pt и Ru, оказались неселективны в избирательном окислении CO [70, 73]. В условиях реакции они преимущественно катализировали окисление водорода, требуемый уровень очистки водородсодержащей смеси не достигался. Впоследствии Pd использовали как структурообразующую промотирующую добавку при синтезе биметаллических катализаторов, которые будут более подробно обсуждаться далее в разделе 1.2.2 данной Главы. Монометаллические платиновые и рутениевые нанесенные катализаторы преимущественно показывали высокую активность и являлись стабильными в ИзбОк CO [55, 73, 79]. Однако S_{CO} значительно снижалась, а ΔT_{10} сужался в присутствии в водородсодержащей смеси значительных количеств CO₂ и H₂O. Это было связано с протеканием реакции обратной паровой конверсии CO [73]. Негативное влияние H₂O, по всей видимости, было также обусловлено ее адсорбцией на поверхности катализатора и блокированием активных центров. В дополнение к этому на Ru-содержащих катализаторах с повышением реакционной температуры начинала протекать побочная реакция метанирования оксидов углерода, снижавшая количество водорода в очищаемом реформате. Каталитические свойства Rh-содержащих катализаторов на различных носителях были подробно исследованы в работах [122, 123, 137]. Активность этих катализаторов в отношении избирательного окисления CO и селективность процесса сильно зависели от природы носителя. Наилучший результат достигался на цеолите 3A с размером пор 3 Å, что близко к диаметру молекул CO₂. Было сделано предположение [123], что внутри пор носителя концентрация углекислого газа значительно снижена, что ускоряет целевую реакцию окисления CO и снижает протекание побочных реакций с участием CO₂. Необходимой глубины очистки удавалось достигать в широком температурном интервале (80–120°C) только при больших отношениях $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}} = 1,5-2$.

Катализаторы на основе платиновых металлов являются высокоэффективными катализаторами окисления водорода, которое протекает по классическому механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Присутствие монооксида углерода в водородсодержащей смеси даже в незначительных количествах приводит к ингибированию окисления водорода благодаря сильной адсорбции CO на металлических частицах. При температуре ниже ~100 °C их поверхность практически полностью покрыта молекулами CO, из-за чего адсорбция водорода и кислорода сильно затруднена. Как было ранее убедительно доказано [69, 75], с повышением

температуры покрытие СО начинает уменьшаться, а покрытие водорода расти; кислород, диссоциативно адсорбируясь на поверхности металла, незамедлительно реагирует с адсорбированным водородом и монооксидом углерода, тем самым реакции окисления СО и H_2 начинают конкурировать между собой. Поэтому селективность и низкотемпературная активность монометаллических нанесенных Pt-содержащих катализаторов как правило невысоки. Детальное обсуждение вопросов применения катализаторов на основе металлов платиновой группы с целью получения водорода, в том числе использования в реакции ИзбОк СО, проводилось в ряде обзоров [24, 28, 56].

1.2.2 Биметаллические Pt-содержащие катализаторы

Так как проведенные многочисленные исследования показали, что монометаллические катализаторы на основе платиноидов не всегда способны обеспечивать глубокую очистку реформата от монооксида углерода и удовлетворять требованиям, предъявляемым к процессу ИзбОк СО, то в дальнейшем работы преимущественно были направлены на улучшение свойств наиболее эффективных Pt- и Ru-содержащих катализаторов. В основном их каталитические характеристики подвергали значительной модификации за счет допирования вторым металлом.

Одно направление исследований было сосредоточено на разработке подходов, позволяющих проводить синтез биметаллических наночастиц, состоящих из двух платиновых металлов, например, со структурой твердых растворов: Pt-Ru [74, 124], Pt-Pd [125], систем со структурой "ядро-оболочка" (часто обозначаются как "Pt@Ru", "Ru@Pt") [129], и других. По всей видимости, синергетический эффект в таких катализаторах обусловлен электронными эффектами, возникающими при образовании биметаллических наночастиц, которые, в свою очередь, приводят к изменениям теплот адсорбции СО, O_2 и H_2 . Однако предсказать как будут проявлять себя такие системы в условиях каталитических реакций весьма непросто.

Второй подход связан с синтезом систем, активный компонент которых состоит из металлов платиновой группы (в основном Pt), находящихся в тесном контакте с атомами металлов с переменной валентностью (или их оксидов): Fe [86, 119, 120], Cu [112, 115–118], Co [69, 84, 91, 108–114, 117], Sn [126] [34] и других. Синергетический эффект добавления атомов металла с переменной валентностью обусловлен реализацией низкотемпературного маршрута реакции окисления СО. При температурах, когда поверхность платинового металла еще плотно покрыта прочно адсорбированными молекулами СО, и протекание реакции по классическому механизму Ленгмюра-Хиншельвуда не реализуется, активация кислорода происходит на атомах второго металла. В этом случае окисление СО преимущественно протекает на границе двух металлов. Изменение электронных свойств наночастиц платины при образовании сплавов, и,

как следствие, изменение теплот адсорбции CO , O_2 и H_2 также нельзя исключать из рассмотрения. В итоге, низкотемпературная активность и селективность таких систем значительно превышает активность и селективность монометаллических катализаторов. Из опубликованных работ следует, что наилучшими каталитическими характеристиками обладают биметаллические Pt-Co системы. Синергетический эффект связывали с образованием наночастиц твердых растворов Pt-Co [91, 109, 110, 113], наночастиц интерметаллидов, в частности Pt_3Co [69, 111, 112], границы Pt- CoO_x [117]. Из этого следует, что свойства Pt-Co катализаторов в реакции избирательного окисления CO изучены достаточно подробно, надежно доказано, что Pt-Co система действительно обладает существенной низкотемпературной активностью и высокой селективностью в сравнении с монометаллическими Pt- и Co-содержащими системами. С другой стороны, есть все основания считать, что методы приготовления, количественный и фазовый состав исследованных в литературе Pt-Co катализаторов далеки до оптимальных. Связано это в первую очередь с тем, что описанные синтетические подходы не обеспечивают селективное образование тех или иных фаз на поверхности носителя; роль геометрического и электронного эффектов в наблюдаемой синергии также не определена.

Поэтому значительные усилия были направлены на развитие подходов, использующих методы и достижения коллоидной химии, летучих биметаллических кластеров, а также способа приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов [138], основанного на разложении двойных комплексных солей (соединений, содержащих в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла) в пористом пространстве носителей. Данный метод получил свое развитие в ряде работ по приготовлению массивных Rh-Co [139] и Pd-Au [140, 141], нанесенных Pd-Rh/ Al_2O_3 [142], Rh-Co/ ZrO_2 [143], Pt-Co/C [69, 91], Pt-Co/ Al_2O_3 [69, 91] и Pd-Au/ Al_2O_3 [144] каталитических систем. Как будет продемонстрировано далее в разделе 3.2 Главы 3, предложенный подход позволяет контролировать ключевые параметры синтеза, добиваясь селективного получения заданных структур.

1.2.3 Au-содержащие катализаторы

Золотосодержащие катализаторы наиболее активны в низкотемпературной области ($T < 100\text{ }^\circ\text{C}$). Катализаторы Au/ TiO_2 хорошо известны своей активностью в полном окислении CO , более того, реакция идет даже при отрицательных температурах [127]. Однако в условиях избирательного окисления CO селективность золотых катализаторов быстро падает с повышением температуры [128]. Также отмечается их низкая стабильность и потеря

каталитической активности с течением времени под воздействием реакционной среды [105, 106]. Отличительная особенность Au-содержащих катализаторов заключается в том, что они наиболее чувствительны к присутствию в водородсодержащем газе CO_2 и H_2O . При работе катализатора с реформатом, содержащим углекислый газ и пары воды, происходит значительное снижение конверсии CO и селективности из-за конкурентной адсорбции CO, CO_2 и H_2O на активных центрах [72, 128, 131]. Все попытки варьирования носителя (Al_2O_3 , MgO , Fe_xO_y , MnO_x , TiO_2 , ZnO) с целью поиска оптимального состава катализатора не увенчались успехом [72, 92–97, 145–147]. В итоге, монометаллические золотые катализаторы не могут применяться для глубокой очистки реформата от монооксида углерода из-за недостаточной селективности и невозможности обеспечить условия, позволяющие достигать требуемый уровень CO ниже 10 ppm [69]. Одним из способов модификации каталитических свойств и повышения стабильности золотых катализаторов является допирование золота вторым металлом, например, медью. По сравнению с другими металлами медь может легко образовывать сплавы с золотом. В избирательном окислении CO свойства нанесенных биметаллических Au-Cu катализаторов изучались в ряде работ [148–155]. Во всех работах был отмечен синергетический эффект от взаимодействия Au-Cu, выражавшийся в увеличении селективности по сравнению с монометаллическими золотыми катализаторами, и в увеличении активности по сравнению с монометаллическими медными катализаторами.

Исследованные Au-Cu катализаторы можно разделить на две группы: катализаторы, содержащие наночастицы Au в контакте с оксидом CuO (далее обозначены как "Au+CuO") [153–155] и катализаторы, содержащие биметаллические Au-Cu наночастицы [148–152]. При исследовании системы типа "Au+CuO" было показано, что оксид меди выполняет роль активатора и "буфера" кислорода. Поэтому их каталитические свойства были достаточно близки со свойствами золотых катализаторов, нанесенных на CeO_2 , TiO_2 и другие оксиды с подвижным кислородом решетки.

При исследовании реакции избирательного окисления CO на биметаллических Au-Cu/ Al_2O_3 катализаторах с мольным отношением Au/Cu = 1,6 и 0,8 было продемонстрировано, что они превосходят монометаллический Au/ Al_2O_3 катализатор по активности и селективности [148]. Было выдвинуто предположение, что это обусловлено образованием биметаллических Au-Cu наночастиц на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. К сожалению, других аргументов в пользу образования биметаллических наночастиц, как и сведений об их химическом составе в работе не приведено.

В работе [150] были проведены исследования свойств нанесенных на силикагель наночастиц Au-Cu сплавов с различным мольным соотношением Au/Cu (общее содержание металлов 6 мас.%, мольное отношение Au/Cu = 4 – 20) в реакции избирательного окисления CO

в модельной смеси (состав, об. %: 1 CO, 0,5 O₂, 50 H₂ и He-баланс) при скорости потока 40000 см³·г⁻¹·ч⁻¹. На предварительно восстановленный золотосодержащий катализатор проводили нанесение меди, после чего восстанавливали NaBH₄. Показано, что все биметаллические Au-Cu/SiO₂ катализаторы являются более активными и селективными, чем монометаллический Au/SiO₂ катализатор (монометаллический Cu/SiO₂ катализатор в этих условиях был неактивным). Активность и селективность катализаторов увеличивалась с уменьшением соотношения Au/Cu. Наибольшую активность и селективность показал катализатор с мольным отношением Au/Cu = 4. Исследование Au-Cu/SiO₂ катализаторов методами рентгенофазового анализа (РФА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что они содержат наночастицы Au-Cu сплавов размером около 3 нм, состав которых неоднороден. Этот синергетический эффект был объяснен изменениями электронного состояния золота и меди. При низких температурах реализовывался бифункциональный механизм, в ходе которого активация кислорода протекает на Cu, монооксид углерода адсорбируется и активируется на Au, а реакция протекает на границе Au и Cu.

Проведенные исследования стабильности в различных средах биметаллических Au-Cu наночастиц, нанесенных на SBA-15, показали, что в условиях избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях биметаллические Au-Cu наночастицы стабильны, не спекаются и не сегрегируются [149].

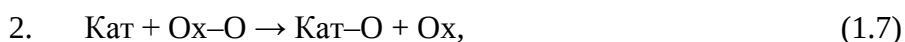
В работе [151] были исследованы свойства нанесенных биметаллических Au-Cu/CeO₂ катализаторов (содержание Au 2 мас.%, мольное отношение Au/Cu = 3; 1; 0,33). Эти катализаторы получали двухстадийным нанесением солей золота и меди (анионным обменом H[AuCl₄] и пропиткой Cu(NO₃)₂). Было продемонстрировано, что все биметаллические Au-Cu/CeO₂ катализаторы являются более активными и селективными, чем монометаллические Au/CeO₂ и Cu/CeO₂ катализаторы. Наибольшую активность и селективность показал катализатор с мольным отношением Au/Cu = 1. Исследование катализаторов методами РФА и ПЭМ ВР показало, что катализатор с мольным отношением Au/Cu = 0,33 содержал наночастицы сплава AuCu₃ и металлической меди, средний размер металлических частиц составлял 2–3 нм. К сожалению, структуру наиболее активного катализатора с мольным отношением Au/Cu = 1 установить не удалось, наиболее вероятно, катализатор содержал наночастицы золота или обогащенных золотом Au-Cu сплавов. Это не позволило однозначно связать образование биметаллических наночастиц определенного состава с наблюдаемыми каталитическими характеристиками.

Как и в случае с биметаллическими платиновыми катализаторами, рассмотренные выше примеры наглядно демонстрируют, что препаративные методы, позволяющие добиваться селективного получения заданных структур на поверхности носителя, весьма востребованы для

создания золотосодержащих катализаторов, отличающихся высокой активностью и селективностью в избирательном окислении СО в реформате.

1.2.4 Cu-содержащие катализаторы

Реакции окисления на металл-оксидных катализаторах обычно протекают по окислительно-восстановительному механизму (механизму Марса-ван Кревелена). Упрощенно механизм таких реакций можно описать следующей схемой:



где стадия 1 – восстановление катализатора, а стадия 2 – реокисление катализатора, S – окисляемая молекула (субстрат), Ox–O – молекула окислителя, Кат–O – окисленная форма катализатора, Кат – восстановленная форма катализатора.

Окисление субстрата (при протекании реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях в этой роли выступают СО или Н₂) осуществляется кислородом с поверхности или из решетки оксидного компонента. При этом взаимодействие молекулы субстрата с поверхностью катализатора может осуществляться как через стадию промежуточной адсорбции, так и по ударному механизму. Образовавшаяся на поверхности кислородная вакансия служит центром адсорбции и диссоциации кислорода непосредственно из газовой фазы или заполняется атомом кислорода из объема решетки оксидного катализатора. Таким образом, для оксидных катализаторов, помимо состава и структуры поверхности, подвижность кислорода решетки и структура носителя являются ключевыми факторами, определяющими каталитические свойства.

К сожалению, можно констатировать, что многочисленные попытки (проводившиеся еще в 20-30-х годах 20-го века [8]) разработать активные и селективные катализаторы на основе оксидов переходных металлов так и не увенчались успехом. Изучение свойств Co, Zn, Ni, Mn, Cr, Ba, Fe, Ag, Cu оксидов [61, 156–161] и Cu, Ni, Ba и Zn ферритов [156]; Zn-, Fe- и Al-содержащих кобальтовых шпинелей [162] в отношении реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях не выявило ни одной каталитической системы, способной удовлетворять требованиям, предъявляемым к этому процессу, и конкурировать с рассмотренными выше Pt- и Au-содержащими катализаторами.

Отдельного внимания заслуживает лишь оксидная медно-цериевая система. Высокие активность и селективность этого катализатора в реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях, продемонстрированные впервые в работе [103], инициировали огромный интерес к этой системе, который до сих пор не ослабевает. Изучению ее

каталитических характеристик посвящено множество работ [61, 69, 72, 99, 101–103, 107, 108, 128, 131, 163–189], предпринимались попытки модификации свойств оксидного медно-цериевого катализатора путем допирования катионами Co [132], Sn [133], Zr [98, 134, 135, 174, 190–192], Al [135, 191], Sm [100] и других металлов, в результате чего изменялась подвижность кислорода решетки оксида церия.

Многочисленные исследования показали, что в зависимости от используемых реакционных условий каталитические свойства CuO-CeO₂ наилучшим образом проявляются при температурах от 100 до 250 °С. Однако при очистке реформата, содержащего CO₂ и H₂O, концентрация CO ниже 10 ppm достигается лишь в узком интервале температур, после чего происходит достаточно резкое снижение конверсии CO и селективности процесса [69, 101]. Поэтому для обеспечения эффективной работы оксидных медно-цериевых катализаторов необходим правильный подбор параметров процесса с их последующим точным контролем в ходе реакции.

В работе [72] каталитические свойства медно-цериевых катализаторов были сопоставлены с Pt- и Au-содержащими катализаторами в одинаковых реакционных условиях. Сравнения, проведенные как в модельной водородсодержащей смеси, так и в реформате в присутствии воды и углекислого газа, выявили, что наиболее активным при низких температурах являлся Au/ α -Fe₂O₃ катализатор, в то время как CuO-CeO₂ система при большей активности, чем Pt/ γ -Al₂O₃, значительно превосходила другие катализаторы по селективности.

В работах [69, 101, 102] было исследовано влияние состава водородсодержащей смеси на протекание избирательного окисления CO на 15 ат.% Cu/CeO₂ катализаторе. В модельной смеси, содержащей, об. %: 1 CO, 1 O₂, 65 H₂ и He-баланс при скорости потока 24000 ч⁻¹, концентрация CO ниже 10 ppm достигалась в интервале температур 150 – 170 °С. Присутствие в газовой смеси 20 об.% CO₂ или 10 об.% H₂O приводило к снижению активности катализатора в обеих реакциях окисления CO и H₂ и сдвигу температурных зависимостей конверсии CO, O₂ и селективности в область более высоких температур на 30 – 70 °С по сравнению с модельной водородсодержащей смесью. Одновременное присутствие углекислого газа и паров воды влекло еще большее снижение активности катализатора: максимальная конверсия CO составляла только 97,7 % при 195 °С и селективности около 50 %. Близкие данные о влиянии CO₂ и H₂O на протекание избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях на медно-цериевых катализаторах были получены в работах [72, 128]. Поэтому для достижения более высокой конверсии CO реакцию необходимо проводить при более высоких отношениях O₂/CO на входе в реактор. Правильный выбор этого параметра, а также времени контакта реакционной смеси с катализатором, позволял подобрать условия, в которых активность медно-цериевых катализаторов в окислении CO значительно превышала активность в окислении H₂,

тем самым достигалась приемлемая ширина "температурного окна" ΔT_{10} при высоких значениях селективности.

Проведенные исследования [69, 101, 102, 163, 166, 167] по влиянию содержания меди и метода приготовления на свойства CuO-CeO₂ катализаторов в реакции избирательного окисления СО показали, что активность катализаторов возрастала с увеличением количества меди от 0 до ~10 мас.%, достигала максимума при 5 – 10 мас.% Cu и снижалась при дальнейшем увеличении содержания меди. Избыточное количество меди в катализаторе приводило к появлению крупных, размером от нескольких десятков до сотен нанометров в диаметре, частиц оксида меди, которые в реакционной среде восстанавливались до металла, при этом снижалась величина удельной поверхности катализаторов ($S_{БЭТ}$), активность и селективность в реакции избирательного окисления СО.

Стоит отметить, что катализаторы с близким содержанием меди, но приготовленные разными методами, обладали близкими каталитическими свойствами, несмотря на значительные отличия в величине удельной поверхности и структурных характеристиках оксида церия (размер кристаллитов, число кислородных вакансий). Данный факт можно объяснить сильным влиянием реакционной среды на окончательное формирование активных центров катализатора, а также сильным влиянием процессов тепло- и массопереноса при изучении каталитических свойств образцов в экспериментах, выполненных различными исследовательскими группами.

Для ответа на вопросы, какова структура активных центров в CuO-CeO₂ катализаторах, и что обеспечивает их высокую активность и селективность в реакции окисления СО в присутствии водорода, в работах [69, 98, 99, 101, 102] был задействован комплекс физико-химических методов: РФА, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия), термопрограммируемое восстановление (ТПВ) образцов в водороде и др. Было показано, что медь в наиболее активных CuO-CeO₂ катализаторах присутствует в виде ионов Cu²⁺ и Cu⁺, находясь в высокодисперсном состоянии. В частности, были обнаружены как изолированные ионы меди, расположенные в объеме и на поверхности CeO₂, так и более сложные образования: димеры Cu²⁺-Cu²⁺, наноразмерные плоские кластеры CuO, расположенные на поверхности CeO₂. Было сделано предположение, что медь может образовывать "поверхностные" твердые растворы с оксидом церия [99, 164]. Исследования зарядового состояния меди и церия в приготовленном методом соосаждения Cu_{0,2}Ce_{0,8}O₂ катализаторе, проведенные методом XANES спектроскопии *in situ* в условиях протекания избирательного окисления СО [168], показали, что до 120 °С практически все атомы меди в катализаторе находились в виде ионов Cu²⁺, при дальнейшем повышении температуры

начиналось их постепенное восстановление до Cu^+ , а начиная с $\sim 200^\circ\text{C}$ до Cu^0 . Активное восстановление церия (IV) до церия (III) начиналось только при температуре выше 200°C . С другой стороны, наличие Ce^{3+} на поверхности катализатора при комнатной температуре в исходных CuO-CeO_2 катализаторах, приготовленных методом соосаждения и пропитки было подтверждено методом РФЭС [69, 102]. По всей видимости, именно легкость протекания процесса восстановления-окисления дисперсных состояний меди является ответственным за высокую активность и селективность CuO-CeO_2 катализаторов в реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях, что было подтверждено в работах [179, 184, 185], в которых была продемонстрирована связь между активностью катализаторов, количеством высокодисперсной меди в катализаторе и ее окислительно-восстановительными свойствами. При этом крупные частицы меди, рефлексы которых часто наблюдали на дифрактограммах медно-цериевых катализаторов [69, 102], показывали слабую каталитическую активность в реакции окисления CO [179, 184, 185].

Исследования реакции окисления CO, проведенные методом инфракрасной спектроскопии (ИК спектроскопии) *in situ* на CuO-CeO_2 катализаторе в токе N_2 , содержащего 1 об.% CO, показали при температурах ниже 75°C наличие в спектрах линии на частоте 2110 см^{-1} , соответствующей колебаниям линейно адсорбированных молекул CO на атомах меди [174]. Близкие результаты были получены уже непосредственно в условиях протекания реакции избирательного окисления CO [69, 102], где методом ИК спектроскопии *in situ* были проведены исследования в реакционной среде, содержащей 0,7 об.% CO, 0,7 об.% O_2 , 50% H_2 в He. Наблюдаемая в процессе реакции полоса поглощения 2100 см^{-1} была отнесена колебаниям молекул CO, адсорбированных на восстановленных двумерных и трехмерных медных кластерах, расположенных на поверхности оксида церия. С увеличением температуры реакции интенсивность пика при 2100 см^{-1} снижалась и при температуре выше 150°C была близка к нулю.

По мнению авторов работ [69, 98, 99, 102, 178], легкость протекания процесса восстановления – окисления дисперсных состояний меди обеспечивает высокую активность и селективность CuO-CeO_2 катализаторов в реакции избирательного окисления CO. Катионы меди участвуют в окислительно-восстановительном равновесии:



которое обеспечивает их наличие в катализаторе даже в восстановительных условиях.

Исследование CuO-CeO_2 катализатора методом ЭПР *in situ* показало присутствие на поверхности кислорода в виде промежуточного соединения с церием $\text{Ce}^{4+}\text{-O}_2^-$ [174], позволив сделать предположение, что реакция окисления CO преимущественно протекает в местах контакта фаз оксидов меди и церия.

Кинетические исследования реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях на медно-цериевых катализаторах в основном были направлены на измерение наблюдаемых порядков по компонентам реакционной смеси и энергий активации [174, 177–179, 183–185, 193, 194]. Было обнаружено, что протекание реакций окисления СО и Н₂ можно рассматривать как два параллельных процесса, идущих с поглощением общего реагента – кислорода [177]. Для реакции окисления СО порядок по СО составил 0,91, по О₂ – ~0, по Н₂О – -0,62, по СО₂ – -0,37, наблюдаемая энергия активации была равна 94 кДж/моль. Для реакции окисления Н₂ порядок по Н₂ составил 1, по О₂ – ~0, по Н₂О – -0,69, по СО₂ – -0,48, наблюдаемая энергия активации была равна 142 кДж/моль. Определенные в работах [178, 193] значения порядков реакций по СО и О₂ были близки к этим значениям. Исследования реакции окисления СО на оксидном медно-цериевом катализаторе [183] выявили наблюдаемый порядок реакции по СО -0,73, по О₂ – ~0, наблюдаемая энергия активации составляла 55 кДж/моль. В итоге, было продемонстрировано [177], что найденные зависимости позволяют с приемлемой точностью описывать экспериментальные данные и проводить моделирование реактора.

Несмотря на обширные проведенные исследования, детальный механизм реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях на медно-цериевых катализаторах до конца не определен, продолжаются дискуссии о строении активных центров. Преобладает мнение, что окисление СО и Н₂ на медно-цериевых катализаторах идет по окислительно-восстановительному механизму (механизм Марса-ван Кревелена) [69, 102, 174, 177–179, 183–185, 193, 194]. Предложенные механизмы в основном отличаются предполагаемым строением окисленных и восстановленных форм катализатора и наличием стадии адсорбции СО. В пользу окислительно-восстановительного механизма избирательного окисления СО на медно-цериевых катализаторах говорят данные физико-химических исследований катализаторов до и после проведения реакции, в том числе *in situ* исследования [69, 102, 174, 179, 184, 185]. Детальное описание наблюдаемых (интегральных) характеристик процесса избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях на CuO-CeO₂ катализаторах с учетом предлагаемых стадий механизмов реакции в итоге оказывается громоздкой и от этого весьма трудоемкой задачей. Поэтому использование макрокинетического подхода для моделирования реакторов избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях с медно-цериевыми катализаторами пока дает неоспоримые преимущества.

Исходя из рассмотренных данных, можно утверждать, что наилучшими каталитическими характеристиками обладают системы, содержащие 5–10 мас.% Cu. По мнению большинства исследователей, в этом случае медь преимущественно находится в дисперсном состоянии в виде кластеров на поверхности носителя и/или твердого раствора с оксидом церия, что обеспечивает высокую активность и селективность катализаторов.

1.2.5 Возможности и перспективы применения структурированных катализаторов и реакторов

С учетом всей схемы получения водорода из различных видов углеводородного топлива в топливном процессоре, взаимной компоновки его отдельных частей и стыковки с батареей топливных элементов, предпочтительная температурная область работы катализаторов («температурное окно») избирательного окисления СО должна находиться между 50 °С (рабочая температура ПОМТЭ на основе мембран "Nafion") и ~250 °С (температура реакционной смеси на выходе из реактора паровой конверсии СО). В этом интервале должно достигаться снижение концентрации СО с 1–2 об.% до уровня менее 10 ppm при потреблении минимального количества кислорода (т.е. протекание побочной реакции окисления водорода должно быть сведено к минимуму). Значительное количество систем (Cu/CeO₂, Pt-, Ru-, биметаллические Pt-содержащие катализаторы) удовлетворяют указанным требованиям, поэтому при выборе катализатора избирательного окисления СО на первое место выходят такие параметры, как максимально возможная ширина температурного окна, максимальная скорость потока и минимальное отношение входных концентраций O₂ и СО, при которых достигается приемлемая ширина температурного окна, процесс удаления СО из смеси становится более эффективным, а реактор – более компактным.

Ширина температурного окна для всех исследованных в литературе катализаторов была невелика и обычно не превышала 50 °С. С повышением температуры происходило резкое ускорение нежелательных побочных реакций окисления H₂ и/или обратной паровой конверсии СО. В ряде работ [121, 136] было показано, что такое поведение катализаторов обусловлено возникновением локальных перегревов катализатора при проведении избирательного окисления СО в традиционных лабораторных или трубчатых реакторах из-за высокой экзотермичности реакций окисления СО и H₂, что приводит к ускорению побочных реакций, повышению выходной концентрации СО и снижению селективности процесса. С помощью квазигомогенной трехмерной модели реактора с 2 мас.% Pt/Al₂O₃ катализатором были проведены расчеты полей температур и концентраций реагентов в трубчатом кварцевом реакторе (внутренний диаметр 2 или 4 мм), и показана возможность возникновения сильных перегревов центральной области реактора (перегрев которой может достигать 450 °С даже при столь малых диаметрах). Такие перегревы приводят к ускорению реакции обратной паровой конверсии СО и экзотермичных реакций окисления H₂ и метанирования СО₂, что дополнительно способствует росту температуры в слое катализатора и делает невозможным обеспечение достаточной глубины очистки от СО.

Таким образом, организация эффективного отвода выделяющегося тепла и обеспечение изотермичности слоя катализатора имеют ключевое значение при проведении процесса избирательного окисления СО, что должно учитываться при конструировании реакторов. Одним из подходов для обеспечения изотермичности является нанесение катализатора в виде тонкого слоя на подложку с высокой теплопроводностью, например, на сталь или алюминий. Подложка может иметь различную первичную форму (сетки из проволоки, металлическая фольга, пенометаллы [195, 196]), из которой далее формируется структурированный каталитический блок с системой каналов для подачи реагентов и вывода продуктов из зоны протекания реакции. Геометрия блока зачастую определяется предпочтительной геометрией каталитического реактора, уже являясь, по-сути, его конструктивным элементом. Кроме этого, структура милли- и микроканалов может быть сформирована на самой подложке. Применение таких микроканальных реакторов позволяет не только добиваться изотермичности слоя катализатора, но и минимизировать диффузионные торможения и значительно уменьшать размеры реактора.

Последняя пара десятков лет была ознаменована огромным интересом к изучению особенностей протекания разнообразных процессов в микроканальных реакторах различной конструкции. Микрореакторы применяли для проведения каталитических процессов [55, 121, 136, 197–200], процессов сепарации, экстракции [201], процессов, представляющих интерес в аналитической химии [202], биотехнологии и биохимии [203], фармацевтике, тонком органическом синтезе и энергетике [197, 198, 204–206].

Микроструктурированные реакторы (микроканальные реакторы, микрореакторы) представляют собой класс химических реакторов, один из геометрических размеров которых не превышает 1 мм. Обычно микрореакторы содержат один или несколько микроканалов с диаметром 0,2–0,5 мм. В таких каналах обеспечивается ламинарное течение флюидов. По сравнению с традиционными химическими реакторами микрореакторы характеризуются высокими значениями величины отношения площади стенок реактора к его объему. Это дает определенные преимущества при проведении каталитических процессов. В частности, использование высокотеплопроводных материалов в качестве материала реактора и тонких пленок катализаторов, нанесенных на стенки каналов, обеспечивает эффективный массо- и теплоперенос. Высокое отношение внутренней поверхности к объему микрореактора позволяет безопасно проводить реакции в ранее недоступных режимах, например, при работе со взрывоопасными газовыми смесями, когда цепной маршрут образования радикалов в объеме реактора подавляется их гибелью на стенках.

Весьма перспективным представляется использование микроканальных реакторов для проведения реакций селективного окисления различных соединений – когда процесс

необходимо остановить на стадии образования промежуточного целевого продукта (спирта, альдегида, кетона, эпоксида и др.), при этом предотвратив развитие нежелательного процесса полного окисления до углекислого газа и воды. Тепловые эффекты реакций селективного окисления, как правило, находятся в пределах 100 – 300 кДж/моль, в то время как полное окисление - еще более высокоэкзотермичный процесс ($Q \sim 1000$ кДж/моль и более), что часто делает их проведение трудноуправляемым. Эффективность применения микрореакторов в реакциях селективного окисления была продемонстрирована на примере эпоксидирования этилена на серебряных катализаторах [207, 208].

Основными методами изготовления микрореакторов являются хорошо разработанные для нужд микроэлектроники процессы травления (в случае металлических или кремниевых микрореакторов), а также хорошо развитые процессы литья и отверждения полимеров, что позволяет получать реакторы сложной формы с элементами очень малых размеров (вплоть до нескольких микрон) [209]. В последние годы эти методы дополнились технологиями 3-D печати, ведутся работы по адаптации методов штамповки, что позволило бы снижать стоимость микрореакторов при масштабировании и увеличении объемов производства. Четкий контроль температуры и возможность интегрировать различные нагреватели, теплообменники и мембраны в конструкцию реактора [205, 206, 210–213], а также малый объем реакционной зоны улучшают управляемость процесса, что повышает безопасность его проведения. Компактность микрореакторов и простота изготовления позволяют в случае необходимости быстро заменять реактор, а также открывают путь к созданию модульных технологических аппаратов, что удобно при малых и непостоянных режимах выпуска продукции. Существуют вполне успешные примеры применения микрореакторов и для крупнотоннажных процессов: в пилотном масштабе были продемонстрированы преимущества получения жидких топлив по реакции Фишера-Тропша [200, 204, 214]. Тем не менее, основная ниша, занятая на сегодняшний день микроканальными реакторами, относится к выпуску продукции с очень высокой добавленной стоимостью, но объемы производства которой при этом невелики.

Кроме преимуществ технология микроканальных реакторов имеет и свои недостатки. В первую очередь встает проблема неравномерного распределения потока реагентов между отдельными реакторами, по каналам реактора, а также по сечению каждого канала [215, 216]. Другая проблема связана с необходимостью использования более активных катализаторов, поскольку их загрузка в микрореактор мала, а также с разработкой новых специфических методов их синтеза и нанесения на стенки микроканалов [198, 217–219].

Выполненные исследования в области разработки топливных процессоров (генераторов водорода для топливных элементов) показали, что наиболее привлекательная ниша для использования микрореакторной технологии связана с получением водорода для топливных

элементов небольшой мощности: от нескольких десятков Вт до нескольких кВт [54, 55, 197, 210, 211, 220–229]. Даже в устройствах кВт-го класса, микроканальные устройства (горелки, теплообменники, каталитические реакторы) по своим массогабаритным характеристикам превосходят аналогичные устройства, изготовленные в соответствии с традиционными подходами [230].

Как и для описанных выше реакций селективного окисления, для реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях также важен точный контроль температуры для предупреждения возникновения локальных перегревов катализатора, приводящих к ускорению нежелательных побочных реакций и снижению глубины очистки от CO. Преимущества применения микроканальных реакторов были неоднократно продемонстрированы с каталитическими покрытиями различного состава: Pt/Al₂O₃ [121, 136, 218, 226], Pt/Y [231], Pt–Co/Al₂O₃ [108, 114, 218, 232], Pt–Ru/Al₂O₃ [218, 233], Pt–Rh/Al₂O₃ [218], Ru/Al₂O₃ [218], Rh/Al₂O₃ [234], Rh/3A-Al₂O₃ [235], Au/CeO₂ [236], Au/α-Fe₂O₃ [236] и CuO/CeO₂ [108, 224, 236–238]. Сопоставительные исследования избирательного окисления CO, проведенные в микрореакторах с пленкой Pt/Al₂O₃ и в трубчатых кварцевых реакторах с катализатором в виде гранул, показали, что использование микроканального реактора позволяло достигать большей глубины очистки от CO, приводило к увеличению селективности процесса, снижению газодинамического сопротивления. Какого-либо перегрева катализатора, а также существенного влияния внешней диффузии на скорость реакции не наблюдали. Применение микрореакторов позволяло проводить реакцию при значительно более высоких объемных скоростях потока реакционной смеси: микроканальный реактор с Rh-K/Al₂O₃ катализатором обеспечивал очистку от CO до уровня ниже 50 ppm при объемных скоростях до 500 000 ч⁻¹ [234]. В микрореакторе с пленкой Pt–Co/Al₂O₃ катализатора при очистке водородсодержащей смеси, об. %: 0,5 CO, 1,6 O₂, 18 CO₂, 56 H₂, He-баланс, при скорости потока 120000 см³г⁻¹ч⁻¹ выходную концентрацию CO удавалось снижать до 7 ppm при выходной температуре смеси 130 °C [232]. К сожалению, из-за обнаруженной дезактивации катализатора концентрация CO возрастала до 300 ppm уже через 4 ч. В микрореакторах с Pt–Ru/Al₂O₃, Pt–Rh/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ катализаторами при очистке водородсодержащей смеси в присутствии 21 об. % CO₂, при большом избытке кислорода ([O₂]_{вход}/[CO]_{вход} = 4) удавалось снижать концентрацию CO с 1,12 об. % до 4 ppm при 126, 140 и 144 °C, соответственно [218]. Исследования, проведенные при более низком отношении [O₂]_{вход}/[CO]_{вход} = 1,5, позволяли добиваться на Pt–Rh/Al₂O₃ катализаторе в течение 1000 ч стабильного снижения выходной концентрации CO ниже 100 ppm при температуре 160 °C и скорости потока 180000 см³г⁻¹ч⁻¹ [221]. В микрореакторе с Pt/Y катализатором концентрацию CO удавалось снижать ниже 100 ppm при температуре 120 °C, скорости потока 120000 см³г⁻¹ч⁻¹ и отношении [O₂]_{вход}/[CO]_{вход} = 1 [231].

Микрореакторы с Cu/CeO₂ катализаторами, исследованные в работах [108, 224, 236–238], не показали высоких характеристик, достигнутые минимальные выходные концентрации СО были выше 100 ppm. Это несколько неожиданно, так как исследования, проведенные с гранулами медно-цериевых оксидных катализаторов, показывали, что эти системы являются одними из наиболее активных и селективных в реакции избирательного окисления СО.

В целом, рассмотренные литературные данные свидетельствуют о том, что применение микрореакторов для процесса избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях весьма оправдано, целесообразно проведение дальнейших работ, направленных на развитие и совершенствование методов синтеза и нанесения активного каталитического слоя на поверхность микроканалов.

1.3 Избирательное метанирование СО

Реакцию ИзбМет СО в водородсодержащих смесях принято характеризовать выходными концентрациями СО ($[CO]_{\text{вых}}$) и CH₄ ($[CH_4]_{\text{вых}}$), конверсией СО (X_{CO}) и селективностью по СО (S), которая равна отношению количества метана, полученному из СО, к суммарному количеству метана, образующемуся при метанировании оксидов углерода. В ряде работ дополнительно еще используют конверсию СО₂ (X_{CO_2}). Очевидно, что чем выше X_{CO} и S, тем лучше катализатор и эффективнее процесс очистки. Так, при типичной начальной концентрации СО ~ 1 об.% в реформате, X_{CO} должна быть ~ 99,9 %, чтобы обеспечить требуемое содержание СО (≤ 10 ppm) в водородсодержащей смеси, подаваемой в ПОМТЭ.

Поэтому важными каталитическими характеристиками глубокой очистки реформата от СО также являются прямые данные о концентрации СО на выходе из реактора (что непосредственно позволяет судить о глубине очистки) и о температурном окне (ΔT_{10}) – интервале температур, в котором достигается концентрация $CO \leq 10$ ppm (чем шире ΔT_{10} , тем легче обеспечить устойчивую работу каталитического реактора).

На Рисунке 1.3 приведены типичные зависимости селективности и концентрации СО на выходе из реактора от температуры в ходе глубокой очистки реформата при помощи каталитической реакции избирательного метанирования СО. Видно, что с увеличением температуры селективность уменьшается, а концентрация СО вначале уменьшается, достигает минимума и затем увеличивается. Такие зависимости были зарегистрированы многими исследователями (см., например, работы [239–246]). Считается, что уменьшение селективности связано с метанированием СО₂, а увеличение концентрации СО после достижения минимального значения обусловлено увеличением вклада побочной реакции обратной паровой конверсии СО.

Эффективность катализаторов в первую очередь определяется их химическим составом и условиями проведения реакции (температура, состав реакционной смеси, скорость подачи смеси).

Среди первых работ, в которых исследовалась реакция избирательного метанирования СО в присутствии CO_2 , можно выделить [247, 248]. В этих работах были предложены катализаторы на основе Ru, Rh и Ni, нанесенные на Al_2O_3 . В последующие годы реакцию избирательного метанирования СО исследовали на Ru-, Rh-, Ni-, Pt-, Pd-содержащих катализаторах, нанесенных на различные носители (см., например, [55, 249, 250]). Было показано, что наиболее перспективными системами являются катализаторы, содержащие в качестве основного компонента Ru и Ni [58–60, 62–67, 239–286]. Их активность и селективность зависела от способа приготовления, промотирующих добавок, природы предшественника активного компонента и носителя. Ниже полученные результаты представлены более подробно. Сразу отметим, что каталитические эксперименты во всех рассмотренных работах проводили в проточном реакторе, при атмосферном давлении. К сожалению, во многих работах отсутствовали данные по расчету селективности реакции, что затрудняло проведение сопоставления. Поэтому далее, где это было возможно, приведены значения селективности, полученные на основании собственных оценок, исходя из приведенных авторами экспериментальных значений.

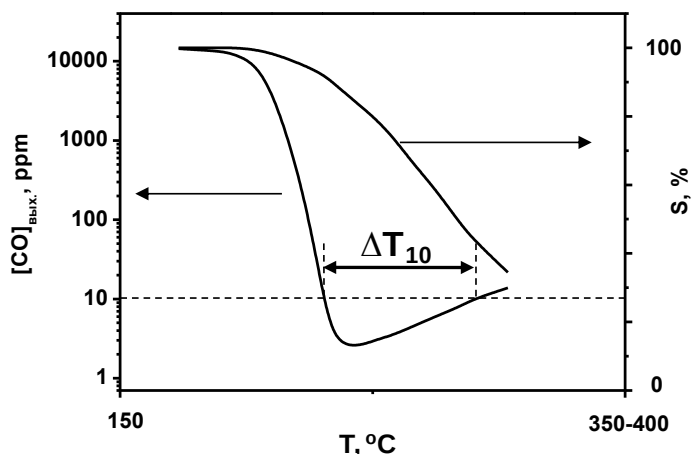


Рисунок 1.3 – Типичный вид зависимостей концентрации СО на выходе из реактора и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате.

1.3.1 Ru-содержащие катализаторы

В пионерских работах начала 1970-х годов [247, 248] исследование реакции избирательного метанирования СО было проведено с использованием катализатора 0,5мас.%Ru/ Al_2O_3 при составе исходной смеси, об. %: ~0,30 СО, ~17-20 CO_2 , 68-80 H_2 , 0-15 H_2O . Было показано, что катализатор обеспечивал минимальную концентрацию СО на выходе из

реактора $[\text{CO}]_{\text{вых}} \sim 100 \text{ ppm}$ при 157°C (исходная смесь содержала 15% H_2O , при объемной скорости подачи реагентов 500 ч^{-1}) [247] и $[\text{CO}]_{\text{вых}} \sim 50 \text{ ppm}$ при 250°C (исходная смесь не содержала H_2O , объемная скорость 9000 ч^{-1}) [248]. Значения селективности в этих работах не приводятся, отмечается лишь факт, что конверсия CO_2 при протекании реакции была небольшой. Последующие работы были направлены на разработку более эффективных Ru-содержащих катализаторов для реакции избирательного метанирования CO.

1.3.1.1 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на оксид алюминия

Свойства 0,5-7 мас. % Ru/ Al_2O_3 катализаторов были детально исследованы в работах [249, 258, 259, 261, 283, 284]. Было обнаружено [249], что высокая активность 0,5 мас.% Ru/ Al_2O_3 катализатора, приготовленного методом пропитки водным раствором $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, достигается за счет высокой дисперсности рутения на поверхности оксида алюминия (средний размер металлических частиц, определенный по хемосорбции H_2 , составлял 1,3 нм). Несмотря на высокую активность в реакции метанирования CO, каталитические характеристики Ru/ Al_2O_3 в условиях ИзбМет CO (1 об.% CO, 15 об.% CO_2 , 50 об.% H_2 и He – баланс, при объемной скорости $80\,000 \text{ см}^3_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$) были неудовлетворительными. Этот катализатор обеспечивал максимальную конверсию CO $\sim 50\%$ при $\sim 320^\circ\text{C}$. Выше этой температуры скорость образования CO посредством реакции обратной паровой конверсии монооксида углерода превышала скорость его метанирования, что приводило к общему увеличению концентрации CO на выходе из реактора. Присутствие 30 об.% водяного пара подавляло активность катализатора в метанировании CO_2 , не влияя на метанирование CO.

При исследовании катализаторов 1-7 мас.% Ru/ Al_2O_3 , приготовленных методом пропитки водным раствором $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, было обнаружено, что на эффективность реакции ИзбМет CO заметно влияют количество нанесенного металла и размер его кристаллитов на поверхности носителя [283]. Было замечено, что высокая дисперсность рутения в катализаторе и, соответственно, большее количество активных центров ускоряет не только реакцию метанирования CO, но и метанирование CO_2 . Увеличение размеров кристаллитов Ru с 11 до 34 нм вызывало небольшое снижение активности катализатора в метанировании CO (для кривой конверсии CO наблюдался сдвиг на 20°C в область более высоких температур) и значительно подавляло метанирование CO_2 . Было показано, что конверсия CO_2 не превышала 6% для плохо диспергированного катализатора, в то время как она достигала 18% для более дисперсного. В изученных условиях (0,9 об.% CO, 24,5 об.% CO_2 , 68,9 об.% H_2 , 5,7 об.% H_2O при объемной скорости 13500 ч^{-1}) наиболее перспективный катализатор 3 мас.% Ru/ Al_2O_3 с размером кристаллитов 34 нм показал снижение концентрации CO менее 100 ppm в диапазоне

температур 240-280 °C при потреблении менее 10% водорода. Это соответствует (по нашим оценкам) селективности не менее 40%.

В работе [284] были изучены 3-5 мас.% Ru/Al₂O₃ катализаторы. В отличие от [283], катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора RuCl₃. Используемая методика приготовления приводила к образованию на поверхности носителя крупных частиц Ru размером в десятки нанометров. Тем не менее, было обнаружено, что катализаторы, содержащие 3, 4 и 5 мас.% Ru, обеспечивали полную конверсию CO при объемной скорости 20000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹ в смеси модельного реформата (0,5 об.% CO, 18 об.% CO₂, 40 об.% H₂, 15 об.% H₂O и He -баланс) при селективности ~70-80% в интервалах температур 310-330°C, 300-340°C и 280-310°C, соответственно. Полученный результат согласовывался с [283], подтверждая, что крупные частицы Ru на поверхности оксида алюминия способствуют более эффективному протеканию реакции ИзбМет CO.

1.3.1.2 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на оксид титана

Большое количество исследований было посвящено Ru/TiO₂ катализаторам [242, 257–260, 266, 267, 285].

Изучение реакции ИзбМет CO на 5 мас. % Ru/TiO₂ катализаторе, приготовленном пропиткой носителя водным раствором RuCl₃, проводили в реакционном потоке, состоящем из, об. %: 0,5 CO, 14,8 CO₂, 59,2 H₂, 0,8 H₂O, 24,7 He [257]. Было показано, что при скорости потока ~ 150000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹ обеспечивалось удаление CO до ~ 20 ppm в интервале температур 220-260 °C (ΔT₂₀ = 40 °C) с селективностью (по нашим оценкам) ~ 70-20%. По мнению авторов, достаточно глубокая степень очистки от CO была обусловлена высокой дисперсностью частиц Ru, размер которых не превышал 5 нм.

Сравнение свойств катализаторов, содержащих 0,5 мас.% Ru, нанесенных на Al₂O₃ и TiO₂, приготовленных пропиткой водным раствором Ru(NO₃)₃, проводили в работе [266]. В экспериментах газовую смесь состава, об. %: ~ 0,2 CO, 15,5 CO₂, 62,3 H₂, 22 H₂O подавали при скорости потока 11000 ч⁻¹. Было показано, что катализатор Ru/TiO₂ более эффективен в ИзбМет CO, чем Ru/Al₂O₃. Действительно, температурное окно, где уровень CO был менее 500 ppm (ΔT₅₀₀) при конверсии CO₂ < 1%, для Ru/TiO₂ находилось в пределах 200-265 °C, что превосходило таковое для Ru/Al₂O₃ (210-240 °C). По сравнению с Ru/Al₂O₃ реакция метанирования CO на Ru/TiO₂ начиналась при более низкой температуре, а метанирование CO₂ - при более высокой. Наблюдаемые различия авторы связали с меньшим размером частиц рутения в Ru/TiO₂ (в среднем ~ 4 нм) по сравнению с Ru/Al₂O₃ (в среднем ~ 7 нм). Была обнаружена тесная корреляция между скоростью метанирования CO₂ и длиной межфазной

границы частиц Ru и носителя. Это указывало на то, что в этом катализаторе реализуется сильное взаимодействие металл-носитель, и именно на поверхности раздела располагаются активные центры, ответственные за протекание реакции метанирования CO_2 в смеси, одновременно содержащей CO и CO_2 . При этом метанирование CO_2 на катализаторе Ru/TiO₂ было подавлено, несмотря на большую длину межфазной границы нанесенных частиц и носителя по сравнению с Ru/Al₂O₃, что было обусловлено малым количеством CO_2 , адсорбированным на Ru/TiO₂ [266].

Катализатор 2 мас.% Ru/TiO₂ [285], полученный методом осаждения в присутствии NH₃ обладал высокой дисперсностью рутениевых частиц (1,2 нм). Этот катализатор обеспечивал снижение концентрации CO до уровня 100 ppm при 150°C, однако увеличение температуры до 200°C приводило к значительному метанированию CO_2 и падению S, по нашим оценкам, до ~20%. Ru/TiO₂ катализатор, полученный методом осаждения в присутствии NaOH, обладал низкой селективностью по CO. Натрий, присутствующий в катализаторе, способствовал протеканию реакции обратной паровой конверсии CO.

Продолжение исследования, выполненного той же исследовательской группой в тех же условиях, что и в [266], было сосредоточено на изучении влияния Ni, Co, Fe, La и K на свойства 0,5 мас.% Ru/TiO₂ в реакции ИзбМет CO [267]. Катализаторы готовили методом пропитки носителя водными растворами нитратов металлов. Содержание Fe, Co и Ni составляло 5 мас.%, La и K – 0,1 мас.%. Оказалось, что катализаторы, промотированные Co, Fe, и K, были менее эффективными в отношении удаления CO из реформата, чем непромотированный 0,5 мас.% Ru/TiO₂, потому что эти промоторы способствовали нежелательному протеканию реакций метанирования CO_2 и обратной реакции паровой конверсии CO. Катализатор Ru/TiO₂ снижал концентрацию CO до уровня <100 ppm в температурном диапазоне 210-285°C при S ≥ 30%. Наиболее эффективной добавкой к Ru-содержащим катализаторам оказались Ni и La. По сравнению с непромотированным Ru/TiO₂, модифицированный никелем катализатор показал лучшую эффективность в удалении CO. Ru/TiO₂ обеспечивал минимальную концентрацию CO на выходе из реактора ~ 100 ppm при 210 °C, тогда как (Ru-Ni)/TiO₂ позволял достигать [CO]_{вых} ~ 50 ppm уже при ~ 200 °C. По нашим оценкам, селективность в обоих случаях составляла ≤ 80%. При добавлении никеля температурный диапазон, при котором концентрация CO снижалась до <100 ppm, увеличивался до 90°C (200–290°C). Введение Ni приводило к увеличению активной поверхности, на которой происходило метанирование CO, при этом, как и в [266], было сделано предположение, что активные центры для метанирования CO_2 располагаются вдоль границы раздела Ru-TiO₂. Поэтому промотирующий эффект Ni объясняли также уменьшением межфазного контакта Ru-TiO₂, поскольку мелкие частицы Ru находились преимущественно на крупных частицах Ni. Добавка La, по мнению авторов [267], приводила к

взаимодействию между Ru и La_2O_3 и увеличению электронной плотности на Ru, что способствовало диссоциации связи C-O. Катализатор Ru-Ni-La/ TiO_2 при 185–265°C был способен проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO до <100 ppm при $S > 30\%$.

Влияние содержания Ru и Ni на свойства биметаллических Ru-Ni/ TiO_2 катализаторов было изучено подробно в работе [286]. Содержание рутения варьировали в диапазоне 0–0,5 мас.%, никеля – в интервале 0–9 мас.%. Эксперименты проводили при составе реакционной смеси, об.%: 0,49 CO, 15,8 CO_2 , 65,6 H_2 , 18,1 H_2O и скорости потока 10000 ч⁻¹. Образец 0,2 мас.% Ru–9 мас.% Ni/ TiO_2 обеспечивал снижение $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ до < 100 ppm при $S > 30\%$ в температурном диапазоне 186–290°C. Этот катализатор обладал высокой дисперсностью металлических частиц и проявлял низкую активность в реакции обратной паровой конверсии CO за счет низкого содержания Ru.

Промотирующий эффект Ni был подтвержден в работе [242]. Реакцию ИзбМет CO изучали с мезопористыми нанокомпозитными системами Ru-Ni- TiO_2 - Al_2O_3 с содержанием Ru ~ 1 мас.% и Ni до 50 ат.% по отношению к (Al + Ti). Модельную газовую смесь, состоявшую из, об.%: 1 CO, 20 CO_2 , 50 H_2 , 29 He, подавали при объемной скорости 2400 ч⁻¹. Было показано, что катализаторы Ru-Ni- TiO_2 - Al_2O_3 превосходят по эффективности Ru- TiO_2 - Al_2O_3 . Так, в отсутствие никеля в катализаторе снижать концентрацию CO удавалось лишь до ~ 200 ppm при ~ 290 °C, в то время как Ru-Ni- TiO_2 - Al_2O_3 позволял получать $[\text{CO}]_{\text{вых}} \sim 10$ ppm при 210 °C. По нашим оценкам, селективность метанирования CO у обоих катализаторов составляла $\leq 80\%$. Авторы связывали высокую эффективность Ru-Ni- TiO_2 - Al_2O_3 с мезопористой структурой и высокой дисперсностью активных центров.

Допирование никелем нанотрубок из оксида титана (TNT) с одной стороны способствовало улучшению их термической стабильности, сохранению трубчатой морфологии, а с другой стороны позволяло увеличить эффективность Ru-содержащих катализаторов в ИзбМет CO [246]. Все исследованные катализаторы Ru/TNT и Ru/xNi-TNT (где x- атомное отношение Ni/Ti = 0,5, 1 и 5 ат.%), содержащие 1 мас. % Ru, были приготовлены методом пропитки водным раствором RuCl_3 с последующей сушкой на воздухе и восстановлением при 300 °C. Их активность при исследовании реакции ИзбМет CO в газовой смеси, содержащей, об.%: 1 CO, 20 CO_2 , 79 H_2 , при объемной скорости 7500 ч⁻¹ была сопоставимой, что позволяло снижать концентрацию CO ниже 10 ppm, начиная с ~220–230 °C. Селективность катализаторов увеличивалась в ряду: Ru/TNT < Ru/0,5Ni-TNT < Ru/1Ni-TNT < Ru/5Ni-TNT. Оптимальными свойствами, обеспечивающими наибольшую ширину температурного окна $\Delta T_{10} \sim 75$ °C, обладал катализатор Ru/1Ni-TNT, что, по мнению авторов, было связано с высокой удельной поверхностью и хорошей термической стабильностью Ni-TNT носителя, высокой дисперсностью Ru и

повышенной хемосорбцией СО. При этом возможное влияние остаточного содержания хлора на поверхности катализатора никак не обсуждается (как будет рассмотрено в последующих разделах, наличие хлора может являться ключевым фактором, приводящим к увеличению селективности катализаторов в ИзбМет СО).

1.3.1.3 Влияние природы оксидного носителя на свойства Ru-содержащих катализаторов

В работах [258–260] было исследовано влияние природы носителя на эффективность Ru-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования СО.

В [258] были изучены каталитические свойства нанесенных рутениевых катализаторов ИзбМет СО в отношении содержания металла (0,5–5,0 мас.%), среднего размера его кристаллитов (1,3–13,6 нм), а также природы носителя: Al_2O_3 , TiO_2 , YSZ (ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3), CeO_2 и SiO_2 . Катализаторы готовили методом пропитки водным раствором $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$. Эксперименты проводили при исходном составе газовой смеси, об. %: 1 СО, 15 CO_2 , 50 H_2 , 0–30 H_2O , Не-баланс и объемной скорости $80000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Было обнаружено, что для всех исследованных катализаторов конверсия CO_2 полностью подавлена до тех пор, пока конверсия СО не достигнет своего максимального значения. Увеличение содержания рутения в катализаторе приводило к значительному сдвигу кривой конверсии СО в сторону более низких температур, где протекание нежелательной обратной реакции паровой конверсии СО становилось менее значительным. Было установлено, что природа носителя влияет на свойства катализаторов, и их эффективность уменьшается в ряду: $\text{Ru}/\text{TiO}_2 > \text{Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{CeO}_2 > \text{Ru}/\text{YSZ} \gg \text{Ru}/\text{SiO}_2$. Однако авторы отметили, что в этих катализаторах размер кристаллитов Ru варьировался в диапазоне 2,2–5,5 нм и, следовательно, наблюдаемое ранжирование носит условный характер и может измениться в том случае, если удастся приготовить Ru-содержащие катализаторы с одинаковым размером нанесенных металлических частиц. Кроме того, удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}}$ для носителей также значительно варьировалась: от 144 и 83 $\text{м}^2/\text{г}$ для SiO_2 и Al_2O_3 до 42, 12 и 3,3 $\text{м}^2/\text{г}$ для TiO_2 , YSZ и CeO_2 , соответственно. По результатам кинетических измерений, был проведен расчет атомной каталитической активности (АКА), который показал, что реакции метанирования СО и CO_2 на Ru-содержащих катализаторах являются структурно чувствительными, то есть скорость реакции, отнесенная на один атом поверхности металла, сильно зависела от размера его кристаллитов. В частности, для Ru/TiO_2 катализаторов АКА как для реакции метанирования СО (при 215 °С), так и CO_2 (при 330 °С) увеличивались в 40 и 25 раз соответственно, с увеличением среднего размера кристаллитов Ru с 2,1 до 4,5 нм. Качественно аналогичные результаты были получены на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Катализатор Ru/TiO_2 с высоким содержанием Ru (~ 5

мас.%) продемонстрировал наилучшие характеристики и стабильную работу, достигая $X_{CO} \sim 100\%$ в интервале температур $\sim 235-285$ °C. Добавление водяного пара в газовую смесь не влияло на метанирование CO, но сдвигало кривую конверсии CO₂ в сторону более высоких температур, тем самым дополнительно улучшая свойства этого катализатора в реакции ИзбМет CO.

Исследование влияния природы носителя на каталитические свойства было также проведено в работе [259]. Катализаторы, содержавшие 0,5-2 мас.% Ru, готовили пропиткой водным раствором Ru(NO)(NO₃)₃ следующих носителей: TiO₂ (рутил и анатаз), γ -Al₂O₃, ZrO₂ (моноклинный и тетрагональный), MgO, H-Y и H-бета цеолиты. Эксперименты проводили при составе газовой смеси на входе в реактор, об.%: $\sim 0,2$ CO, 16-18 CO₂, 65-71 H₂, 11-18 H₂O и скорости потока 10000 ч⁻¹. Было обнаружено, что свойства катализаторов на основе Ru зависят от природы носителя, аналогично [258]. Ru/MgO был неактивным в ИзбМет CO, Ru/ZrO₂ (моноклинный) и Ru/ZrO₂ (тетрагональный) были менее активными и селективными, чем Ru/TiO₂ (анатаз), Ru/TiO₂ (рутил), Ru/ γ -Al₂O₃, Ru/H-Y и Ru/H-бета. Также было показано, что скорость метанирования CO₂ для Ru/TiO₂ (рутил) была намного выше, чем для Ru/TiO₂ (анатаз). Согласно представленным в работе данным и нашим оценкам, наиболее активными и селективными катализаторами были 0,5 мас.% Ru/TiO₂ (анатаз) и 2 мас.% Ru/ γ -Al₂O₃. В интервале температур 200-275 °C они обеспечивали удаление CO до уровня ≤ 100 ppm при селективности $\leq 50-60\%$. Следует отметить, что средний размер частиц Ru составлял ~ 30 и 70 нм для Ru/TiO₂ (анатаз) и Ru/ γ -Al₂O₃, соответственно. Качественно эти результаты соответствовали данным, которые обсуждались выше в работах [258, 283, 284].

В работе [260] были изучены свойства 5 мас.% Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на TiO₂, CeO₂ и ZrO₂. Катализаторы готовили пропиткой носителей водным раствором RuCl₃ с последующими сушкой, прокаливанием и восстановлением в H₂ при 350 °C. Эксперименты проводили при составе реакционной смеси, об.%: 0,5 CO, 18 CO₂, 40 H₂, 15 H₂O, 26,5 He и объемной скорости 27000 см³г⁻¹_{кат}ч⁻¹. Было установлено, что все катализаторы обеспечивали снижение концентрации CO до ~ 10 ppm. Это достигалось для Ru/TiO₂ в интервале температур 220-260 °C ($\Delta T_{10}=40$ °C), для Ru/CeO₂ при 250-300 °C ($\Delta T_{10}=50$ °C) и для Ru/ZrO₂ при 265-310 °C ($\Delta T_{10}=45$ °C). Проведенные нами оценки показали, что селективность катализаторов в этих температурных интервалах была равна $\sim 60-20\%$, $\sim 75-30\%$ и $\sim 80-50\%$, соответственно. С нашей точки зрения, эта работа является одной из немногих, где надежно установлено, что Ru-содержащие катализаторы способны снижать концентрацию CO в реформате до ~ 10 ppm, хотя высокое содержание Ru (~ 5 мас.%) в катализаторах и, следовательно, их высокая стоимость будут затруднять их практическое применение.

В последующих работах, проведенных той же исследовательской группой, было изучено влияние остаточного хлорид-иона на поверхности катализатора на активность и селективность 1-5 мас.% Ru катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 и CeO_2 [262–264]. Катализаторы готовили пропиткой носителей водными растворами RuCl_3 или $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (далее обозначенными как $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $\text{Ru}(\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ru}(\text{N})/\text{CeO}_2$, соответственно). В экспериментах использовали модельный реформат с составом, об. %: $\sim 0,5 \text{ CO}$, $\sim 20 \text{ CO}_2$, $\sim 41 \text{ H}_2$, $\sim 40 \text{ N}_2$ при объемной скорости $\sim 20000 \text{ см}^3 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Как было показано [263], катализаторы, приготовленные с использованием RuCl_3 , были более эффективными, чем катализаторы, приготовленные из нитратного предшественника. Так, 5 мас.% $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ обеспечивал $X_{\text{CO}} = 100\%$ при $T = 213\text{--}217^\circ\text{C}$ и $S > 67\%$; в случае 5 мас.% $\text{Ru}(\text{N})/\text{CeO}_2$ полная конверсия CO достигалась при низкой селективности ($\sim 9\%$); 5 мас.% $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ показал $X_{\text{CO}} = 100\%$ при $T = 210\text{--}244^\circ\text{C}$ и $S > 67\%$, тогда как 5 мас.% $\text{Ru}(\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивал $X_{\text{CO}} = 100\%$ при $T \sim 201^\circ\text{C}$ и $S \sim 67\%$. Данные, приведенные в [262, 264], подтверждали высокую эффективность $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ в реакции ИзбМет CO. Согласно [264], $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы были менее активными, но более селективными в отношении метанирования CO в присутствии CO_2 , чем $\text{Ru}(\text{N})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (все исследованные катализаторы имели одинаковый средний размер частиц Ru $\sim 33 \text{ нм}$). Хлор в катализаторах сохранялся даже после прокаливании при 200°C и восстановления при 350°C . Катализаторы $\text{Ru}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием металла 1 и 3 мас.%, синтезированные из предшественника $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, пропитанные соответствующим количеством NH_4Cl ($\text{Cl}/\text{Ru} = 3$) и восстановленные в условиях реакции, показали лучшие характеристики в реакции ИзбМет CO. Эти катализаторы обеспечивали $X_{\text{CO}} \sim 100\%$ и $S > 67\%$ в интервалах температур $219\text{--}281^\circ\text{C}$ и $190\text{--}249^\circ\text{C}$, соответственно. К сожалению, никаких данных об эффективности удаления CO (значений минимальной достигаемой концентрации $[\text{CO}]_{\text{вых}}$) и о влиянии водяного пара представлено не было [262–264]. Можно предположить, что остаточное содержание хлорид-иона на поверхности носителя является ключевым фактором, влияющим на эффективность катализаторов в реакции ИзбМет CO, что позволило бы объяснить наблюдаемые различия между некоторыми противоположными результатами, рассмотренными выше.

Достаточно интересные результаты были получены в недавно опубликованных работах, посвященных исследованию Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на NiAl смешанные оксиды, полученные прокаливанием слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [287, 288]. Было показано, что использование СДГ со структурой таковита $\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве предшественника позволяет получать после прокаливании при 400°C и последующего восстановления при 450°C высокодисперсные никелевые частицы со средним размером 4 нм на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [287]. Эксперименты, проведенные при составе реакционной смеси, об. %: 1,15 CO, 23 CO₂, 72 H₂, 15 H₂O и объемной скорости 2400 ч^{-1} , продемонстрировали

преимущества такой системы по сравнению с 30 мас.% Ni/ γ -Al₂O₃ катализатором, приготовленным стандартным методом осадительного нанесения. Температурное окно, в котором наблюдали концентрацию CO ниже 100 ppm, для Ni/ γ -Al₂O₃(СДГ) находилось в интервале 175-210 °С, в то время как для 30 мас. % Ni/ γ -Al₂O₃ минимальная концентрация монооксида углерода ~200 ppm достигалась выше 210 °С. Нанесение дополнительно ~0,9 мас.% Ru методом пропитки раствором Ru(NO)(NO₃)₃ незначительно увеличивало активность катализатора, приготовленного разложением СДГ, расширяя ΔT_{100} до 100 °С, концентрацию CO ниже 100 ppm достигали при 175-210 °С. К сожалению, какие-либо данные по селективности катализаторов в этой работе отсутствовали.

Подходы по применению СДГ в качестве носителя получили свое развитие в работе [288], где было продемонстрировано, что добавки титана при приготовлении слоистого двойного гидроксида на основе никеля и алюминия позволяют после прокаливания получать TiO₂ - NiAl смешанные оксиды с более высокой удельной поверхностью и более стабильной структурой. Было показано, что нанесение на них методом пропитки 1 мас.% Ru позволяет получать более эффективные катализаторы по сравнению с образцом без добавки оксида титана. Исследования, проведенные в модельной газовой смеси, содержащей, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 79 H₂, при объемной скорости 5000 ч⁻¹, выявили следующий ряд увеличения селективности в реакции ИзбМет CO, совпадавший с увеличением содержания TiO₂ (мас. %) в исходном слоистом двойном гидроксида: Ru/NiAl << Ru/5TiO₂-NiAl < Ru/15TiO₂-NiAl < Ru/25TiO₂-NiAl. Этот ряд совпадал с тенденцией по уширению температурного окна, в котором достигалась концентрация CO ниже 10 ppm при селективности выше 50%. Так, ΔT_{10} = 25 °С при 195-220 °С для Ru/NiAl, в то время как для катализаторов, содержащих 5, 10 и 25 мас.% TiO₂, ΔT_{10} составляла 65, 85 и 85 °С при 180-245, 175-260 и 200-285 °С, соответственно. В итоге, Ru/15TiO₂-NiAl катализатор был наиболее эффективным, учитывая, что для него ΔT_{10} был максимальным при более низких температурах. Улучшенные характеристики катализатора авторы связывали с высокой дисперсностью частиц TiO₂, присутствовавших в модификации анатаза, частиц Ru, средний размер которых составлял 4,5 и 1,8 нм, соответственно, а также пониженной температурой начала восстановления NiO, совместно приводивших к наблюдаемому синергетическому эффекту. Слабым местом данной работы является отсутствие данных по влиянию паров воды на характеристики изученных катализаторов, которые могут значительно ухудшаться в случае использования реального реформата.

1.3.1.4 Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на углеродные материалы

В работах [243, 244, 265, 289] реакция избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ была изучена на Ru-содержащих катализаторах, нанесенных на углеродные материалы. В [265] было показано, что Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на углеродные нановолокна не являются эффективными для реакции избирательного метанирования CO. Они обеспечивали конверсию CO ниже 50%, что было связано с протеканием побочных реакций обратной паровой конверсии CO и метанирования CO₂. Вместе с тем, согласно работам [243, 244], Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки (УНТ) были весьма активны и селективны в избирательном метанировании CO. ИзбМет CO изучали на непромоцированном Ru/УНТ и промоцированных Zr, Co, La, Fe и Ca катализаторах (общее содержание металлов составляло ~ 30 мас.%, атомное отношение Ru/промоциатор = 2:5) [243]. Катализаторы готовили методом пропитки из водно-этанольного раствора RuCl₃. Эксперименты проводили при составе исходной газовой смеси, об. %: 1,2 CO, 20 CO₂, 78,8 H₂ и объемной скорости 12000 см³ г⁻¹_{кат}ч⁻¹. Было показано, что добавка Co, La, Fe и Ca не приводит к увеличению эффективности Ru/УНТ катализатора. Улучшение характеристик наблюдали только для 30 мас.%(Ru-ZrO₂)/УНТ катализатора, который обеспечивал минимальную концентрацию CO <10 ppm в интервале температур 180-240 °C (ΔT₁₀ = 60 °C) с селективностью ~ 100-35%, в отличие от 30 мас.% Ru/УНТ катализатора, который позволял снижать CO лишь до уровня 22 ppm при 220 °C. Преимущества Ru-ZrO₂/УНТ катализатора объяснялись ослаблением взаимодействия между Ru и УНТ, более высокой дисперсностью Ru (размер частиц варьировался в диапазоне от 4 до 8 нм) и окисленным состоянием поверхности Ru.

В одной из недавних работ были исследованы Ru-содержащие катализаторы, нанесенные на УНТ, N-УНТ (углеродные нанотрубки, допированные азотом) и УНТ, дополнительно покрытые TiO₂ (анатаз). Содержание рутения во всех образцах составляло 5 мас.% [289]. Эксперименты проводили при составе исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 10 N₂, H₂ – баланс и объемной скорости 5400 см³ г⁻¹_{кат}ч⁻¹. Было показано, что Ru/УНТ и Ru/N-УНТ обладали крайне низкой активностью и селективностью в ИзбМет CO, подтверждая выводы работы [265]. Нанесение TiO₂ на поверхность углеродных нанотрубок хоть и способствовало некоторому увеличению активности и селективности, в целом эти катализаторы оставались малоэффективными. При полной конверсии CO, наблюдавшейся только при ~260 °C, селективность (по нашим оценкам) составляла ~20%.

К сожалению, существенным недостатком работ [243, 244, 289] является отсутствие данных о влиянии воды на свойства УНТ-содержащих катализаторов, а также слишком высокое содержание Ru в исследованных образцах.

Подводя итог, можно сделать заключение, что среди катализаторов, содержащих благородные металлы, наиболее эффективными в реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ являются Ru-содержащие катализаторы. Их активность и селективность может регулироваться за счет правильной комбинации предшественника металла, носителя и введения промотирующих добавок. Добавка хлора в катализаторы оказывает положительный эффект на протекание избирательного метанирования СО, в частности, увеличивает S и глубину очистки реформата от СО. Катализаторы, позволяющие снижать концентрацию СО до ~ 10 ppm, как правило, содержали достаточно высокое количество Ru (~ 5 мас.%), что является сдерживающим фактором для их практического применения.

1.3.2 Ni-содержащие катализаторы

В одной из первых работ, посвященных исследованию катализаторов избирательного метанирования СО, помимо Ru-содержащего катализатора также исследовали и никельсодержащие системы [248]. Были изучены никелевые катализаторы Ренея 35% Ni-5%Al-60% Al₂O₃·H₂O и 30% Ni-18% Al-52% Al₂O₃·H₂O, 58% Ni/кизельгур, 47% NiO/Al₂O₃, 32 % Ni/ α -Al₂O₃. Эксперименты проводили при составе исходной смеси, об. %: ~0,3 СО, 20 СО₂, 80 Н₂ и объемной скорости 9000 - 36000 ч⁻¹. Наилучшие показатели были у катализаторов на основе никеля Ренея. Они обеспечивали снижение концентрации СО до 60-100 ppm при 200-225 °С. Другие катализаторы оказались неэффективными – минимальные значения [СО]_{вых} составляли величину 930-2750 ppm. По мнению авторов, такое положение дел обусловлено более высокой удельной поверхностью и высокой дисперсностью никелевых частиц в катализаторах Ренея по сравнению с другими Ni-содержащими системами. В этой работе было показано, что увеличение потока реагентов приводило для всех катализаторов к уменьшению глубины очистки от СО и сдвигу минимальной [СО]_{вых} в область более высоких температур. Этот факт подтверждается во всех последующих работах. К сожалению, в работе отсутствуют данные о селективности в отношении реакции избирательного метанирования СО и влиянии на протекание этой реакции паров воды, которая всегда присутствует в реформате.

1.3.2.1 Влияние природы носителя и предшественника Ni на каталитические свойства

В работе [257] была систематически исследована активность металлов триады железа: Fe-, Co- Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и ZrO₂ в реакции избирательного метанирования СО. Катализаторы были получены методом пропитки носителей по влагоемкости водными растворами Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂. Содержание металла в

образцах составляло 10 мас.%. Эксперименты проводили в газовой смеси, содержащей, об.%: 0,5 CO, 15 CO₂, 60 H₂, 0,9 H₂O, 24,9% He, при объемной скорости $\sim 150000 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$. Катализатор Ni/ZrO₂ оказался наиболее эффективным. Было показано, что он обеспечивает уменьшение концентрации CO до уровня 20 ppm в температурном интервале 280-300 °C ($\Delta T_{20} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$). Значения селективности в работе не приводятся, по нашим оценкам в этом интервале она составляла $\sim 90\text{-}70\%$, соответственно. Однако дальнейшее увеличение температуры способствовало метанированию CO₂ и протеканию реакции обратной паровой конверсии CO с быстрым снижением селективности. Низкая величина удельной поверхности ZrO₂ ($S_{\text{БЭТ}} \sim 14 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и высокое содержание Ni ($\sim 10 \text{ мас. \%}$) в катализаторе позволило авторам работы предположить, что крупные частицы Ni (размером несколько десятков нанометров) обеспечивают глубокую очистку водородсодержащего газа от CO в присутствии CO₂. Это предположение противоречит более поздним результатам работ [241, 268], где было показано, что увеличение содержания Ni до 20 мас.% в Ni/ZrO₂ катализаторах приводило к агломерации частиц Ni и снижению селективности ИзбМет CO из-за увеличения вклада реакции метанирования CO₂. Слабой стороной работ [241, 257, 268], с нашей точки зрения, является то, что избирательное метанирование CO изучали в водородсодержащей смеси с низкой концентрацией H₂O $\leq 3 \text{ об.}\%$. Именно поэтому полученные результаты не являются представительными для очистки реформата, обычно содержащего воду в значительно более высоких концентрациях.

Авторы [290] исследовали свойства Ni-, Co- и Fe-содержащих катализаторов, нанесенных на Al₂O₃ и TiO₂, в реакции избирательного метанирования CO. Образцы были получены методом пропитки носителей водными растворами нитратов металлов. Эксперименты проводили в смеси, содержащей, об.%: 0,2 CO, 16,1 CO₂, 65,3 H₂, 18,4 H₂O, при объемной скорости потока 10000 ч^{-1} . Содержание металла во всех образцах составляло $\sim 10 \text{ мас.}\%$. Катализаторы Fe/Al₂O₃ и Fe/TiO₂ были неактивны в избирательном метанировании CO и обеспечивали протекание реакции обратной паровой конверсии CO. Кобальтсодержащие катализаторы были способны снижать концентрацию CO до 500 ppm при 200°C. Катализаторы Ni/Al₂O₃ и Ni/TiO₂ снижали концентрацию CO до $< 500 \text{ ppm}$ в температурных интервалах 200–250°C и 180–300°C при селективности, по нашим оценкам, $\sim 20\%$ и $\geq 30\%$, соответственно. Более высокая эффективность катализатора Ni/TiO₂ при протекании реакции избирательного метанирования CO, по мнению авторов работы [290], обеспечивалась за счет низкой активности в реакции метанирования CO₂ и реакции обратной паровой конверсии CO.

В работе [291] были исследованы катализаторы Ni/ γ -Al₂O₃ в реакции избирательного метанирования CO. На мезопористый нанокристаллический γ -Al₂O₃ с удельной поверхностью $328 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, методом пропитки наносили 5-50 мас.% Ni. Эксперименты проводили с

использованием газовой смеси, содержащей, об. %: 5 CO, 10 CO₂, 80 H₂, 5 H₂O, при объемной скорости потока 60000 см³·г⁻¹_{кат}·ч⁻¹. Наиболее активным в метанировании CO был 25 мас. % Ni/γ-Al₂O₃ катализатор. По-видимому, из-за очень высокой концентрации CO на входе в реактор (обычно в экспериментах ИзбМет CO она редко превышает 1 об. %) максимальная X_{CO} составила около 90% при 320°C, при этом также наблюдалось метанирование CO₂. К сожалению, авторы статьи не привели данные по значениям S. Очевидно, что из-за высокой активности как в метанировании CO, так и в метанировании CO₂, данный катализатор будет обладать низкой селективностью по CO. В продолжение этой работы были проведены исследования серии никельсодержащих катализаторов, нанесенных на MgAl₂O₄ шпинель методом пропитки по влагоемкости водным раствором нитрата никеля [292]. Увеличение содержания Ni в катализаторе с 5 до 50 мас. % закономерно приводило к росту размера кристаллитов никелевых частиц на поверхности с ~6 до 17 нм с одновременным снижением удельной поверхности катализаторов с 250 до 67 м²/г. Наибольшей активностью в реакции метанирования CO обладал 25 мас. % Ni/MgAl₂O₄, в котором частицы никеля имели размер около 11 нм. Экспериментальные условия по изучению реакции ИзбМет CO были аналогичны [291]. Было показано, что максимальная конверсия CO ~96 % достигалась при температуре 340 °C, при этом конверсия CO₂ составляла ~75 %, что свидетельствует о крайне низкой селективности этого катализатора.

В работе [293] были исследованы свойства механических смесей Ni-α-Al₂O₃, Ni-SiO₂, Ni-γ-Al₂O₃, Ni-TiO₂ и Ni-ZrO₂ в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂. Катализаторы были получены механическим смешиванием (растиранием в порошок) оксидов и пористого никеля (губки) в небольшом количестве этанола. Показано, что в смеси, содержащей, об. %: 0,2 CO, 16,4 CO₂, 18,6 H₂O, 64,8 H₂, при объемной скорости 10000 ч⁻¹ все образцы, кроме Ni-α-Al₂O₃, снижали [CO]_{вых} до < 100 ppm в интервале температур 220–230°C. При этом, только на Ni-TiO₂ наблюдали снижение [CO]_{вых} до 10 ppm при 225–300°C и S ~ 15%. Стоит отметить, что физическая смесь Ni-TiO₂ обладала самой низкой активностью в метанировании CO₂. Авторы [293] связывали эффективность Ni-TiO₂ в избирательном метанировании CO с взаимодействием Ni и TiO₂, которое приводило к увеличению дисперсности никеля.

В работе [279] реакция избирательного метанирования CO была изучена на Ni/TiO₂ катализаторах. Катализаторы готовили методом пропитки носителя TiO₂ водными растворами солей Ni (II): нитратом - Ni(н)/TiO₂, ацетатом - Ni(а)/TiO₂, формиатом - Ni(ф)/TiO₂, хлоридом - Ni(х)/TiO₂ и сульфатом - Ni(с)/TiO₂. Эксперименты проводили при составе исходной газовой смеси, об. %: 0,2 CO, 16,1 CO₂, 65,3 H₂, 18,4 H₂O и скорости потока 10000 ч⁻¹. Было обнаружено, что свойства катализаторов зависят от содержания и природы предшественника Ni,

температуры прокаливания и восстановления. В частности, эффективность удаления СО для ~ 10 мас.% Ni/TiO₂ катализаторов уменьшалась в ряду: Ni(a)/TiO₂ $\geq$ Ni(н)/TiO₂ > Ni(ф)/TiO₂ > Ni(х)/TiO₂ >> Ni(с)/TiO₂. Причем, Ni(a)/TiO₂ и Ni(н)/TiO₂ обеспечивали очистку от СО до уровня менее 250 ppm в интервале температур 150-300 °С, достигая минимальной концентрации монооксида углерода 10 ppm при 200 °С. Данные о селективности метанирования СО в статье не представлены. По нашим оценкам, она снижалась с $\sim 80\%$ при 200°С до $\sim 20\%$ при 300°С. Авторы полагали, что более низкая активность (эффективность удаления СО) катализаторов, приготовленных из формиата и хлорида никеля, связана с образованием более крупных Ni частиц (23 и 41 нм) по сравнению с таковыми (17 и 18 нм) в катализаторах, приготовленных из нитратного и ацетатного предшественников, соответственно. Образец, приготовленный из сульфата никеля, был абсолютно неактивным (наиболее вероятно, при приготовлении катализатора разложение предшественника не происходило). Прокаливание при температуре выше 600 °С приводило к образованию титаната никеля, который был неактивен в ИзбМет СО. Таким образом, приемлемая температура прокаливания должна составлять 400-500 °С. Восстановление при температуре ниже 450 °С не позволяло полностью восстанавливать нанесенный оксид никеля. Восстановление же катализатора при температурах, превышающих 550 °С, увеличивало его активность в реакциях метанирования СО₂ и обратной паровой конверсии СО, вероятно, из-за фазового превращения анатаза в рутил (что также наблюдалось для катализаторов Ru/TiO₂ [259]). С увеличением содержания Ni в катализаторе размер частиц никеля изменялся незначительно (в интервале от 20 до 30 нм). В результате ширина температурного окна, наблюдаемая для катализаторов Ni/TiO₂, была постоянной, смещаясь в область более низких температур с увеличением содержания никеля.

Авторы [294] попытались определить влияние Cl на свойства катализатора Ni/TiO₂ в реакции избирательного метанирования СО в реформате. Для сравнения была приготовлена серия катализаторов 10 мас.% Ni/TiO₂ методом пропитки смесью водных растворов нитрата и хлорида никеля (II). Было установлено, что увеличение количества хлорида никеля в пропиточном растворе приводило к уменьшению дисперсности никеля в катализаторе, снижая его активность. Однако хлор, присутствующий в катализаторе, оказывал положительный эффект на селективность по СО поскольку подавлял метанирование СО₂ и реакцию обратной паровой конверсии СО.

Эффект от добавления хлора также наблюдали в работе [58] при систематическом исследовании NiAl_xO_y катализаторов в отношении реакции избирательного метанирования СО. В более ранних публикациях [239, 240], подготовленных этой же группой исследователей, важную роль приписывали добавкам рутения, который, по мнению коллектива авторов, способствовал восстановлению частиц Ni-Al оксида путем спилловера водорода с

металлического Ru на смешанный оксид и подавлению метанирования CO_2 за счет ингибирования диссоциации CO_2 в адсорбированные формы CO на поверхности никеля. В результате, 1 мас.% Ru/Ni-Al оксидные катализаторы, содержавшие до ~ 50 ат.% Ni (по отношению к Al), приготовленные золь-гель методом с последующей пропиткой водным раствором RuCl_3 , проявляли высокую каталитическую активность в ИзбМет CO [240]. Эксперименты проводили с газовой смесью, об. %: 0,9 CO, 17 CO_2 , 67,1 H_2 , 15 H_2O при скорости потока $\sim 2800 \text{ ч}^{-1}$. Катализаторы с содержанием Ni 33, 40 и 50 ат.% (средний размер металлических частиц Ni $\sim 6 \text{ нм}$) были наиболее эффективными: температурные интервалы, в которых концентрация CO на выходе из реактора снижалась до 10 ppm (при селективности $\geq 50\%$, по нашей оценке), составили 185-245 $^\circ\text{C}$ ($\Delta T_{10} = 60 \text{ }^\circ\text{C}$), 185-260 $^\circ\text{C}$ ($\Delta T_{10} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$) и 195-270 $^\circ\text{C}$ ($\Delta T_{10} = 75 \text{ }^\circ\text{C}$), соответственно.

Однако позднее был сделан вывод [58], что именно добавка хлора во время приготовления катализатора была ключевым фактором для достижения наблюдаемых характеристик в реакции ИзбМет CO. NiAl_xO_y катализатор, приготовленный методом плазменного распыления, представлял собой смесь шпинели NiAl_2O_4 , оксидов никеля и алюминия. Введение хлора в NiAl_xO_y осуществляли методом пропитки водными растворами RuCl_3 , NH_4Cl или HCl . Расчетное содержание введенного Cl из NH_4Cl и HCl составило 1 мас.%, содержание RuCl_3 варьировали в диапазоне 1-3 мас.%. Исследование каталитических свойств проводили в смеси, содержащей, об. %: 0,87 CO, 17,4 CO_2 , 15 H_2O , H_2 – баланс. Наиболее активным, но не селективным катализатором оказался NiAl_xO_y без добавок хлора. Данный образец обеспечивал при 210 $^\circ\text{C}$ минимальное значение $[\text{CO}]_{\text{вых}} \geq 100 \text{ ppm}$ и $S = 55\%$. Хлорсодержащие катализаторы обладали более низкой активностью, но высокой селективностью. Так, катализатор NiAl_xO_y , обработанный раствором NH_4Cl , снижал $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ до $\sim 40 \text{ ppm}$ при $S > 85\%$ в диапазоне температур 250–290 $^\circ\text{C}$. Детальное исследование реакций раздельного гидрирования CO и CO_2 методом ИК-спектроскопии позволило авторам [58] сделать вывод, что введение хлора ингибирует диссоциацию CO_2 на поверхности катализатора.

В работе [295] были изучены нанесенные на мезопористый ZrO_2 никельсодержащие (1-7 мас.%) катализаторы в реакции избирательного метанирования CO, среди которых наиболее эффективным был 5 мас.% Ni/ ZrO_2 . В смеси, содержащей, об. %: 0,5 CO, 20 CO_2 , 7,5 H_2O , 5 N_2 , H_2 – баланс, при объемной скорости потока 10000 ч^{-1} на этом катализаторе минимальная $[\text{CO}]_{\text{вых}} \sim 10 \text{ ppm}$ достигалась в температурном интервале 235–307 $^\circ\text{C}$ при и $S > 70\%$ по крайней мере в течение 140 ч. Авторы [295] связывали высокую эффективность Ni/ ZrO_2 с тем, что в носителе (мезопористый ZrO_2) присутствовал хлор, оставшийся от хлоридного предшественника в процессе приготовления катализатора.

В работе [296] исследовали катализатор $\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ (где $x=0,0-0,7$), полученный

осаждением из совместного раствора $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ в присутствии мочевины. В смеси, содержащей, об. %: 1,15 CO, 23 CO₂, 15 H₂O, 72 H₂, N₂ – баланс, при объемной скорости 2400 ч⁻¹ максимальной эффективностью в реакции избирательного метанирования CO обладали катализаторы $\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Zr}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$. Было обнаружено, что при 170°C минимальная $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ достигала 10 ppm, с увеличением температуры до 250°C наблюдался ее рост до ~ 100 ppm, что было обусловлено протеканием метанирования CO₂ и реакции обратной паровой конверсии CO. Катализатор $\text{Zr}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ обладал высокой стабильностью при 170°C, значение $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ не изменялось и составляло ~10 ppm в течение 20 ч. По мнению авторов, наблюдаемая эффективность наноструктурированных катализаторов $\text{Zr}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ была обусловлена высокой дисперсностью частиц Ni.

Авторы [297] исследовали влияние добавок хлора на свойства катализатора Ni/ZrO₂ в глубокой очистке реформата от CO. Хлорсодержащие катализаторы 15 мас. % Ni(Cl_x)/ZrO₂ были получены методом пропитки носителя ZrO₂ водным раствором нитрата никеля и хлорида аммония. Атомное соотношение Cl/Zr варьировали в диапазоне $x = 0,0\text{--}0,6$. Было показано, что катализатор Ni(Cl_{0,1})/ZrO₂ снижал $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ до < 10 ppm в смеси, содержащей, об. %: 1 CO, 18 CO₂, 70 H₂, 11 N₂, при скорости потока 15000 см³ г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ в температурном интервале 220–300°C при $S > 50\%$. Авторы [297] установили, что увеличение содержания хлора приводило к уменьшению дисперсности никелевых частиц и снижению активности катализаторов, при этом метанирование CO₂ значительно затруднялось.

Для увеличения активности и селективности Ni/ZrO₂ катализаторов авторами [298] было предложено в качестве предшественника использовать металлоорганическую каркасную структуру UiO-66. После пропитки раствором этанола, содержавшем хлорид никеля, полученный предшественник катализатора подвергали прокаливанию при 450 °C и восстановлению в водороде при 350 °C. Было показано, что все приготовленные данным методом катализаторы, содержавшие от 6,5 до 14,5 мас. % Ni, позволяли проводить очистку водородсодержащего газа от CO. Наилучшую эффективность продемонстрировал 13 мас. % Ni/ZrO₂. В смеси, содержащей, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 79 H₂, при объемной скорости 8500 ч⁻¹ концентрация CO < 10 ppm достигалась в температурном интервале 215–350°C ($\Delta T_{10} = 135$ °C) при $S > 50\%$. По этим параметрам катализатор значительно превосходил образец, приготовленный по стандартной методике, включавшей осаждение гидроксида циркония, прокалывание с последующей пропиткой хлоридом никеля. Для этого образца минимальная концентрация CO = 20 ppm достигалась при 340 °C. Так как содержание хлорид ионов в приготовленных катализаторах по данным химического анализа было крайне низким (< 5 ppm), то высокую эффективность приготовленных из UiO-66 катализаторов авторы были склонны связывать с высокой дисперсностью частиц никеля (средний размер составлял 3,5 нм), высокой

удельной поверхностью (для 13 мас. % Ni/ZrO₂ катализатора она составляла 98 м²/г), а также образованием тетрагональной фазы оксида циркония, что было в согласии с результатами работы [272]. Для катализатора сравнения, приготовленного по стандартной методике, наблюдали смесь моноклинной и тетрагональной фазы, $S_{БЭТ} = 43$ м²/г, а средний размер нанесенных частиц никеля составлял 11 нм.

Результаты работы [298] отчасти вступают в противоречие с [299], где было показано, что 16 мас.% Ni/ZrO₂ катализатор, приготовленный методом пропитки оксида циркония, представлявшего собой моноклинную фазу с примесью тетрагональной, был более активный и селективный, чем 16 мас.% Ni/ZrO₂ катализатор, приготовленный методом соосаждения, и содержащий только тетрагональную фазу оксида циркония. Несмотря на более низкую удельную поверхность пропиточного катализатора ($S_{БЭТ} = 36$ м²/г, при размере кристаллитов моноклинной фазы $D_{ZrO_2} = 18$ нм), средний размер частиц никеля, определенный методом рентгеновской дифракции, был значительно меньше ($D_{Ni} = 35$ нм) по сравнению с образцом, полученным методом соосаждения ($D_{Ni} = 71$ нм при $S_{БЭТ} = 82$ м²/г и размере кристаллитов тетрагональной фазы $D_{ZrO_2} = 5$ нм). Увеличение количества никеля в образцах, приготовленных методом пропитки и соосаждения, не влияло на размер кристаллитов моноклинной и тетрагональной фазы ZrO₂, но существенно сказывалось на размере самих частиц Ni. Так, для пропиточного образца увеличение содержания никеля до 58 мас. % приводило к увеличению размеров D_{Ni} до 71 нм, в то время как для катализатора с аналогичным количеством металла, приготовленного методом соосаждения, наоборот, наблюдали снижение размера частиц никеля до 59 нм. Это, в свою очередь, сказывалось на активности и селективности катализаторов. Для пропиточного катализатора увеличение содержания никеля с 16 до 58 мас.% практически не влияло на вид зависимостей выходной концентрации СО от температуры ($\Delta T_{10} = 40$ °С в интервале 240-280 °С), но при этом происходило существенное снижение селективности катализаторов. Для катализаторов, приготовленных методом соосаждения, с увеличением количества никеля кривые зависимостей выходной концентрации СО от температуры сдвигались в область более низких температур и происходило увеличение температурного окна с $\Delta T_{10} = 40$ °С в интервале 280-320 °С (где S снижалась с 95 до 70 %) для 16 мас.% Ni/ZrO₂ до $\Delta T_{10} = 80$ °С в интервале 220-300 °С (при снижении S со 100 до 27%) для 58 мас.% Ni/ZrO₂. Было также отмечено, что восстановление катализаторов непосредственно реакционной смесью снижает их активность и селективность, по сравнению с образцами, предварительно восстановленными смесью H₂/N₂. Наличие воды в реакционной смеси показало, что активность катализаторов в реакции метанирования СО и СО₂ снижается, что выражалось в сдвиге кривых температурных зависимостей $[CO]_{вых}$ и S в область более высоких температур на ~15 °С. Так как катализаторы готовили из хлоридных предшественников, то хлор был обнаружен в составе

образцов катализаторов после процедуры прокаливания на воздухе, восстановления и после проведения реакции. Соглашаясь с тем, что наличие хлора затрудняет реакцию метанирования CO_2 , тем самым улучшая селективность катализаторов, авторы не смогли интерпретировать полученные в работе результаты на основании данных по исследованию поверхности методом РФЭС из-за сильного наложения слабого пика $\text{Cl}2p$ и значительно более интенсивной линии $\text{Zr}3d$.

Авторы [300, 301] исследовали катализаторы 5-70 мас.% Ni/CeO_2 , которые были получены методом соосаждения из раствора нитратов Ni и Ce в присутствии бромида цетилтриметиламмония раствором NaOH . Было установлено, что в смеси, содержащей, об. %: 5 CO , 10 CO_2 , 5 H_2O , 80 H_2 , при объемной скорости потока $60000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ ч}^{-1}$ наиболее активным в избирательном метанировании CO был 50 мас.% Ni/CeO_2 катализатор. Стоит отметить, что этот катализатор был активен как в метанировании CO , так и в метанировании CO_2 . К сожалению, авторы не приводят данных о глубине очистки и селективности по CO . Наши оценки показывают, что Ni/CeO_2 катализаторы, изученные в [300, 301], не эффективны в избирательном метанировании CO .

В работе [302] были исследованы свойства катализаторов 20 мас.% Ni/CeO_2 , приготовленных методом соосаждения из раствора нитратов никеля и церия, в зависимости от типа осадителя: водного раствора аммиака, мочевины, лимонной кислоты, карбоната аммония. Было установлено, что катализатор, полученный осаждением водным раствором аммиака, имел более высокую $S_{\text{БЭТ}}$ и дисперсность никелевых частиц, что обеспечивало его высокую активность в реакции избирательного метанирования CO и снижение $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ до уровня 100 ppm. Обработка катализатора Ni/CeO_2 водным раствором NH_4Cl позволила увеличить селективность по CO и глубину очистки реформата от CO [302, 303]. Содержание введенного хлора к носителю CeO_2 (атомное соотношение Cl/Ce) варьировали в диапазоне 0,0–0,50. Катализатор $\text{Ni}(\text{Cl}_{0,3})/\text{CeO}_2$ в смеси, содержавшей, об. %: 1 CO , 18 CO_2 , 70 H_2 , 11 N_2 , при скорости потока $60000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ ч}^{-1}$ снижал $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ ниже 10 ppm в температурном диапазоне 217–290°C при $S > 50\%$ [303]. Он был стабилен при 220°C в течение 40 ч, лишь после 50 ч наблюдалось снижение S при $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ менее 10 ppm за счет уменьшения количества хлора в катализаторе. Авторы [303] связывали эффективность хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования с присутствием хлора на поверхности (возможно даже в виде NiCl_2), который препятствовал активации CO_2 .

То, что хлор оказывает определяющее влияние на эффективность катализаторов на основе Ni в реакции ИзбМет CO , впервые было обнаружено в ходе выполнения исследований, результаты которых представлены в данной диссертационной работе (см. Главы 5 и 6). Независимо полученные данные, впоследствии опубликованные в работах [58, 294, 295, 297,

302, 303], служат дополнительным подтверждением правильности сделанных нами выводов.

1.3.2.2 Влияние промотирующих добавок на каталитические свойства

Далее рассмотрим свойства нанесенных Ni-содержащих катализаторов с различными добавками в реакции избирательного метанирования CO.

В работах [275, 276] были изучены Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 , и Al_2O_3 , допированный ванадием (AlVO_x). Эти катализаторы готовили пропиткой носителя раствором нитрата Ni (II). Носитель AlVO_x получали методом совместного осаждения из раствора нитрата алюминия и ванадата аммония при помощи карбоната аммония. Эксперименты проводили при составе исходной газовой смеси, об. %: 0,5 CO, 17 CO₂, 68 H₂, 14,5 H₂O и объемных скоростях потока 2400-10000 ч⁻¹. Допирование ванадием приводило к улучшению свойств катализатора в удалении монооксида углерода из реформата. Так, минимальная выходная концентрация CO для Ni/ Al_2O_3 катализатора составляла ~ 250 ppm при 230 °C и селективности (по нашей оценке) ~ 46%, что близко к результатам работ [58, 248], тогда как для Ni/ AlVO_x [CO]_{мин} ~ 35 ppm достигалась при 190 °C и селективности ~ 80%.

В работах [275, 276] также было исследовано влияние добавок SiO₂ и Fe к Ni/ AlVO_x катализаторам. Было показано, что нанесение на Ni/ AlVO_x мезопористого слоя оксида кремния (толщина слоя ~ 15 нм, катализатор был обозначен как SiO₂/Ni/ AlVO_x) приводило к более глубокому удалению CO из водородсодержащего газа до ~ 10 ppm в интервале температур 170-210 °C ($\Delta T_{10} = 40$ °C) при S (согласно нашим оценкам) = 100-23%. Этот факт был связан с тем, что в ходе приготовления SiO₂/Ni/ AlVO_x катализатора Ni и V переносятся из Ni/ AlVO_x в пленку мезопористого оксида кремния, образуя там Ni-V активные центры для метанирования CO. Введение Fe в SiO₂/Ni/ AlVO_x уменьшало вклад побочной реакции гидрирования CO₂. По мнению авторов, Fe является ответственным за стабильную работу катализатора Fe/SiO₂/Ni/ AlVO_x в течение ~ 1000 ч.

Co/ZrO₂, Ni/ZrO₂ и Ni/ZrO₂-Sm₂O₃ катализаторы были исследованы в смеси, содержавшей, об. %: 14,4 CO, 13,3 CO₂, 5,4 N₂, 2,1 CH₄, 64,8% H₂, при объемной скорости 5400 см³ г⁻¹ кат ч⁻¹ [304]. Каталитическая активность в реакции избирательного метанирования CO уменьшалась в ряду Ni/ZrO₂-Sm₂O₃ > Co/ZrO₂ > Ni/ZrO₂. Полная конверсия CO на Ni/ZrO₂-Sm₂O₃ и Co/ZrO₂ достигалась при 200 и 245 °C, соответственно. При этом Co/ZrO₂ катализатор обладал низкой активностью в метанировании CO₂. Sm₂O₃ оказывал промотирующее действие и увеличивал активность Ni/ZrO₂ катализатора.

В работе [245] реакция избирательного метанирования CO была изучена на нанесенных Ni-содержащих катализаторах (Ni/ Al_2O_3 , Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂, Ni/MgO), а также на

никельсодержащем смектите (Ni/смектит), в том числе с добавками Pt. Нанесенные Ni-содержащие катализаторы получали пропиткой носителей раствором нитрата Ni (II). Ni/смектит (мольное отношение Si/Ni = 8/6) готовили смешением водных растворов NiCl₂, жидкого стекла и NaOH. Полученный осадок затем обрабатывали в автоклаве, промывали, сушили и прокаливали. Pt вводили в Ni/смектит методом пропитки водным раствором H₂PtCl₆. Для всех образцов содержание Ni составляло ~35 мас. %. Эксперименты проводили при составе газовой смеси, об. %: 0,5 CO, 7 CO₂, 23 H₂, 69,5 N₂ при объемной скорости ~ 14000 ч⁻¹. Наиболее активным и селективным был Ni/Al₂O₃ катализатор. Он обеспечивал максимальную конверсию CO, равную 99%, при 200 °C и селективности 65%, что в целом согласуется с ранее полученными данными [58, 248, 275, 276]. Ni/ZrO₂, Ni/SiO₂, Ni/MgO, Ni/смектит оказались неэффективными катализаторами глубокой очистки реформата от CO: максимальная конверсия X_{CO} и температура, при которой она достигалась, составили: 95% при 250 °C, 75% при 250 °C, 85% при 250 °C, 66% при 300 °C, соответственно. Селективность во всех случаях была < 80%. Столь низкую конверсию CO на Ni/смектит авторы связывали с крайне низкой удельной поверхностью никеля. Введение Pt в Ni/смектит способствовало значительному увеличению поверхности никеля, благодаря чему улучшалась глубина очистки водородсодержащего газа от CO. Катализатор, содержащий 1 мас. % Pt, был наиболее эффективным: минимальная концентрация CO составила ~ 20 ppm при 200 °C и селективности ~ 90%. Кроме этого, по аналогии с [58], авторам следовало бы обратить внимание на возможное влияние хлора, который мог оставаться в катализаторе после пропитки катализатора платинохлористоводородной кислотой. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе, именно наличие хлора могло оказывать решающее влияние на увеличение селективности катализатора, допированного платиной.

Кроме того, для катализатора Pt-Ni/смектит было найдено [245], что добавка в исходную водородсодержащую смесь ~10 об. % H₂O приводила к снижению эффективности очистки, а именно: селективность уменьшалась, а минимальная концентрация CO увеличивалась с 20 до ~ 100 ppm. К сожалению, причины этого явления авторы работы [245] не обсуждали.

В развитие работ по исследованию Ni/ZrO₂ катализаторов [241, 268], результаты которых обсуждались ранее в предыдущем разделе, реакция избирательного метанирования CO была изучена на рентгеноаморфных Ni-B-Zr-O₈ и Ni-Ru-B-Zr-O₈ катализаторах различного состава [271–274]. Эти катализаторы были приготовлены из водных растворов NiCl₂ и ZrOCl₂ или NiCl₂, RuCl₃ и ZrOCl₂ методом соосаждения-восстановления водным раствором KBH₄ и NaOH с последующим фильтрованием, промывкой и сушкой получаемого осадка. Эксперименты проводили при составе исходной смеси, об. %: 1,08 CO, 23,68 CO₂, 73,15 H₂, 0,52 H₂O, 1,57 N₂ и объемной скорости 12000 ч⁻¹. Катализатор состава Ni₂₉B₁₃Zr₅₈O₈ оказался наиболее

эффективным и обеспечивал снижение концентрации CO до ~ 20 ppm в интервале температур $\sim 240-250$ °C ($\Delta T_{20} \sim 10$ °C) при селективности (по нашей оценке) $\sim 70\%$ [271].

В работах [273, 274] было показано положительное влияние добавок Ru на эффективность Ni-B-Zr-O₈ катализаторов в избирательном метанировании CO. Например, 30 мас.% Ni₆₁Ru₉B₃₀/ZrO₂ обеспечивал удаление CO до ~ 10 ppm в температурном интервале $\sim 230-250$ °C ($\Delta T_{10} \sim 20$ °C) при селективности (согласно нашей оценке) $\sim 85-75\%$. Промотирующее влияние Ru на каталитические свойства связывали с увеличением термической стабильности аморфной структуры, улучшением дисперсности частиц в катализаторе и усилении адсорбции CO. Отметим, что роль бора и возможное влияние остаточного количества хлорид-ионов не обсуждались, авторы только предполагали, что цирконий стабилизирует никель в дисперсном состоянии. Слабой стороной работ [271–274] является то, что ИзбМет CO изучали в водородсодержащей смеси с низкой концентрацией воды.

В продолжение исследований, проведенных в отношении реакции избирательного метанирования CO с Ru/TiO₂ [259] и Ni/TiO₂ [279], в работах [277, 278] были сопоставлены свойства Ni/TiO₂, Ru-Ni/TiO₂ и Ru/TiO₂ катализаторов. Катализаторы готовили методом пропитки TiO₂ водными растворами нитратов Ni (II) и Ru (III). Содержание Ru в катализаторах было равно 0,5 мас.%, Ni – 5-10 мас.%. Эксперименты проводили при составе реакционной смеси, об.%: $\sim 0,2$ CO, 15-16 CO₂, 62-65 H₂, 18-22 H₂O и объемных скоростях 2500-11000 ч⁻¹. Было обнаружено, что ни один из катализаторов не обеспечивал очистку водородсодержащего газа от CO до ~ 10 ppm. Данные о селективности в реакции избирательного метанирования CO в работах [277, 278] отсутствовали, и лишь констатировалось, что температурные окна (ΔT_{500}), где выходные концентрации CO и CH₄ были ≤ 500 ppm и ≤ 5000 ppm, соответственно, составляли следующие значения: $\Delta T_{500} = 80$ °C (205-285 °C) для Ru/TiO₂, $\Delta T_{500} = 100$ °C (190-290 °C) для Ru-Ni/TiO₂ и $\Delta T_{500} \geq 85$ °C (215-300 °C) для Ni/TiO₂. Наиболее широкое температурное окно, наблюдаемое при более низкой температуре для Ru-Ni/TiO₂ по сравнению с другими катализаторами, авторы связывали с наличием прямого взаимодействия между атомами Ru и Ni. Наличие рутения в катализаторе улучшало восстановление никеля. Кроме этого, разложение формиатов (промежуточных соединений при протекании метанирования CO₂) на Ru-Ni/TiO₂ было подавлено по сравнению с Ru/TiO₂, что приводило к уменьшению скорости превращения CO₂ в CO. В Ru-Ni/TiO₂ основное количество частиц Ru было расположено на Ni и, следовательно, межфазная граница между Ru и TiO₂, ответственная за протекание метанирования CO₂ была минимизирована.

С целью поиска новых составов катализаторов избирательного метанирования CO в работе [250] с использованием методов комбинаторного катализа был проведен скрининг 1000

Ni-содержащих систем. Отметим, что при приготовлении этих систем использовались соединения более, чем 50 элементов. Было обнаружено, что наиболее эффективными являются системы $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}\text{O}_x$ и $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}\text{O}_x$. Эти катализаторы были изучены в обычном проточном реакторе при составе реакционной смеси, об. %: 2 CO, 14,9 CO₂, 63,3 H₂, 19,8 He, насыщаемой при комнатной температуре парами H₂O, при объемной скорости потока $75000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}_{\text{кат}} \text{ ч}^{-1}$. Было показано, что $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}\text{O}_x$ и $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}\text{O}_x$ обеспечивают конверсию CO $\sim 100\%$ при селективности (согласно нашим оценкам) $\sim 50\text{-}60\%$ в интервале температур 250-275 °C и 285-315 °C, соответственно. В этой работе использовалась водородсодержащая смесь с низкой концентрацией H₂O, отсутствовали данные, позволяющие оценить достигаемую глубину очистки водородсодержащей смеси от CO и какое-либо объяснение причин влияния добавок Ti, Hf, Y и Re на каталитические свойства Ni-содержащих катализаторов.

В работе [270], которая является продолжением [250], был предложен $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}\text{O}_x$ катализатор, более эффективный по сравнению с $\text{Re}_2\text{Y}_9\text{Ni}_{89}\text{O}_x$ и $\text{Ti}_8\text{Hf}_9\text{Ni}_{83}\text{O}_x$. Этот катализатор в тех же экспериментальных условиях, как и в работе [250], обеспечивал $X_{\text{CO}} \sim 100\%$ при селективности (по нашей оценке) 70-50% в интервале температур 220-300 °C. К сожалению, здесь также отсутствовали данные, позволяющие оценить глубину очистки водородсодержащего газа от CO. Тем не менее, при помощи комплекса физико-химических методов с учетом данных о каталитических свойствах $\text{Ni}_{100}\text{O}_x$, $\text{Re}_{2,2}\text{Ni}_{97,8}\text{O}_x$ и $\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{90}\text{O}_x$ уже была предпринята попытка объяснить влияние добавок Zr и Re на каталитические свойства $\text{Re}_2\text{Zr}_{10}\text{Ni}_{88}\text{O}_x$. По мнению авторов работы [270], метанирование CO и CO₂ на этом катализаторе протекает на разных активных центрах. Их природа и структура не уточнялись, лишь констатировалось, что они содержат одновременно Ni, Re и Zr. Zr стабилизировал никель в дисперсном состоянии; Re не влиял на свойства активных центров метанирования CO, но модифицировал активные центры метанирования CO₂, замедляя скорость этой нежелательной реакции.

Каталитические свойства Ni-MgO/ γ -Al₂O₃ систем с добавками благородных металлов (Ru, Rh, Pt и Ir) были исследованы в реакции избирательного метанирования CO [305]. Катализатор Ni-MgO/ γ -Al₂O₃ был получен методом наосаждения из растворов нитрата Ni^{2+} и Mg^{2+} раствором КОН на γ -Al₂O₃. Допирование катализатора благородными металлами осуществляли методом пропитки водными растворами $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ и IrCl_3 . Содержание этих металлов во всех образцах составило 1 мас. %. При проведении каталитических экспериментов использовали смесь, содержащую, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 57 H₂, 22 N₂, при скорости потока 2400 ч⁻¹. Было показано, что минимальная $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ на катализаторе Ni-MgO/ γ -Al₂O₃ составляла 200 ppm. Среди исследованных катализаторов Ir/Ni-MgO/ γ -Al₂O₃ проявлял самую низкую активность в реакции метанирования CO₂ и был наиболее

эффективным в избирательном метанировании CO. Он снижал $[CO]_{\text{вых}}$ до <10 ppm в интервале температур 190 – 230°C при $S > 40\%$ (по нашим оценкам).

1.3.3 Структурированные катализаторы

Поскольку реакции метанирования оксидов углерода (уравнения 1.3, 1.4) являются сильно экзотермичными процессами, конструкция реактора каталитической очистки реформата от CO должна обеспечивать достаточно эффективный отвод тепла из реакционной зоны и надежный контроль температуры слоя катализатора. Использование катализаторов в виде порошка или мелких гранул, приемлемое при проведении лабораторных экспериментов, крайне затруднительно при масштабировании до полноразмерного процесса из-за возрастания гидравлического сопротивления каталитического слоя. Увеличение размера гранул приводит к ухудшению тепло- и массопереноса. Решением данной проблемы является использование структурированных катализаторов, представляющих собой композиты из высокотеплопроводных носителей (металлических сеток, пенометаллов, керметов и т.п.), на которые нанесен активный каталитический слой, или микроканальных реакторов, в которых катализатор нанесен на стенки каналов [197, 221, 306]. Далее рассмотрены технические решения и методические подходы, предложенные в этой области.

В работе [307] был исследован микроканальный реактор, состоящий из 27 пластин из нержавеющей стали с микроканалами, на стенки которых были нанесены катализаторы Ru/Al₂O₃ и Ru/SiO₂. Нанесение активного компонента было последовательным: на первой стадии формировали слой Al₂O₃ или SiO₂, затем пропиткой водным раствором RuCl₃ наносили Ru. В реакционной смеси, содержащей, об. %: 1 CO, 25 H₂, 0-1 O₂, 4,5 CO₂, N₂ – баланс, оба катализатора при 300°C практически полностью удаляли CO. Присутствие кислорода в смеси приводило к окислению водорода и CO. При добавлении в реакционную смесь 25 об. % H₂O наблюдали снижение активности катализатора в метанировании CO, что авторы [307] связывали с конкуренцией воды и CO за активные участки на поверхности Ru. К сожалению, в статье не приводятся данные о глубине очистки смеси от CO и селективности процесса.

Для очистки реформата от CO в работе [262] был предложен реактор, состоящий из 6 микроканальных пластин (из сплава Fe-Cr-Ni (5×5×0,1 см)), на поверхность которых методом осаждения был нанесен катализатор 3 мас. % Ru/γ-Al₂O₃. Было показано, что этот реактор в смеси, содержащей, об. %: 0,5 CO, 40 H₂, 18 CO₂ и N₂-баланс, обеспечивал $[CO]_{\text{вых}}$ до 100-150 ppm при 310°C, и, соответственно, был неэффективным для глубокой очистки реформата от CO.

В работе [269] реакция избирательного метанирования CO была исследована на катализаторах 35 мас.% Ni/Al₂O₃, (35 мас.% Ni + 4 мас.% MgO)/Al₂O₃, (43 мас.% Ni + 6 мас.% CaO)/Al₂O₃, 35 мас.% Ni/TiO₂ и 10 мас.% Ni/TiO₂, нанесенных на стенки микроканального реактора. Эксперименты проводили при составе исходной смеси, моделирующей реформат после проведения паровой конверсии метанола, об. %: 1,6 CO, 12,5 CO₂, 37,5 H₂, 25 H₂O, 23,4 N₂, и объемной скорости $\sim 180000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ кат} \cdot \text{ч}^{-1}$. Было показано, что активность катализаторов в метанировании CO уменьшается в ряду: Ni-CaO/Al₂O₃ $\geq$ Ni-MgO/Al₂O₃ $\geq$ Ni/Al₂O₃ $\gg$ Ni/TiO₂. Наиболее активный Ni-CaO/Al₂O₃ катализатор обеспечивал конверсию CO $\sim 93\%$ при температуре 290 °C. Другие катализаторы при этой же температуре обеспечивали $X_{\text{CO}} \leq 80\%$. В этой работе значения селективности не приводятся, причины обнаруженного ряда активности не обсуждаются. Следует отметить, что в [269] были также исследованы Ru-содержащие катализаторы: 5-10 мас.% Ru/Al₂O₃ и 5 мас.% Ru/Y/ZrO₂. Они показали существенно более низкие величины конверсии CO по сравнению с Ni-содержащими катализаторами. Для наиболее активного 10 мас.% Ru/Al₂O₃ максимальная $X_{\text{CO}} = 44\%$ наблюдалась при 350 °C. Авторы не объясняют столь низкую активность изученных катализаторов, при этом констатируя, что применение микроканальных реакторов весьма перспективно для реализации реакции избирательного метанирования CO.

В недавней работе была продемонстрирована возможность нанесения Ru/Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки водным раствором Ru(NO)(NO₃)₃, на подложку из фехралиевой фольги [308]. На металлический блок сотоподобной структуры, полученный сворачиванием плоской и гофрированной металлической ленты, с последующим прокаливанием для образования на поверхности тонкого слоя α -Al₂O₃ для улучшения адгезии, методом окунания в водную суспензию, содержащую 8 мас.% Ru/ γ -Al₂O₃, поливиниловый спирт и коллоидный оксид алюминия (Nyacol Al20), наносили активный каталитический слой. Эксперименты проводили в газовой смеси, содержащей, об. %: 0,03 CO, 15 CO₂, 50 H₂, N₂ – баланс, при объемной скорости потока $80000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Было продемонстрировано, что полученный структурированный катализатор был более эффективным в ИзбМет CO, чем исходный 8 мас.% Ru/ γ -Al₂O₃. Он позволял снижать концентрацию CO до 20 ppm в интервале температур 165-232 °C ($\Delta T_{20}=67$ °C) при селективности 50-30%, в то время как на порошке Ru/ γ -Al₂O₃ катализатора температурное окно наблюдали при 217-226 °C ($\Delta T_{20}=9$ °C) и селективности менее 10%. Наблюдаемое улучшение активности и селективности авторы связывали с увеличением (хоть и незначительным) дисперсности рутения и снижением температуры его восстановления, влиянием добавки коллоидного оксида алюминия, приводившего к увеличению количества гидроксильных групп на поверхности. Присутствие поливинилового спирта, кислотность суспензии и последующая термическая обработка, по

мнению авторов, также могли оказывать влияние на структурные изменения в катализаторе, улучшая его эффективность в реакции ИзбМет СО.

Подходы, применяемые для синтеза эффективных катализаторов в форме порошка, применялись впоследствии для синтеза композиционных структурированных катализаторов, где в качестве теплопроводной подложки использовалась никелевая пена.

В работе [309] в отношении реакции избирательного метанирования СО в смеси, содержащей, об. %: 1 СО, 20 СО₂, 79 Н₂, при скорости потока 250·ч⁻¹ был исследован ряд катализаторов состава Ru/xNi-Al₂O₃/Ni-пена. Эти катализаторы представляли из себя блоки из никелевой пены с пористостью 110 PPI (пор на дюйм) и размером (30×20×1,8 мм), покрытые мезопористым Ni-Al оксидом, с различным содержанием никеля ($x = \text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Al}) \cdot 100$, ат. %). Количество нанесенного оксидного слоя составляло ~ 15 мас. % для 10Ni-Al₂O₃/Ni-пена катализатора. На поверхность сформированного композитного носителя методом пропитки по влагоемкости из водного раствора RuCl₃ наносили 3 мас. % Ru (по отношению к оксидному слою). Было обнаружено, что наиболее эффективный Ru/50Ni-Al₂O₃/Ni-пена катализатор снижал [CO]_{вых} ниже 10 ppm в температурном диапазоне 180 – 280 °С при S > 50% и показывал стабильные характеристики в течение 120 ч.

Обнадеживающие результаты, полученные с Ru-ZrO₂/УНТ катализатором [243], были использованы при проведении исследования, сосредоточенного на разработке высокотеплопроводного композитного катализатора [244]. Для этого методом пропитки водными растворами RuCl₃ и ZrOCl₂ был приготовлен катализатор Ru-ZrO₂/(20 мас. % УНТ-Ni пена) с загрузкой 7 мас. % Ru (Ru/Zr = 1). Эксперименты проводили при составе исходной газовой смеси, об. %: 1,2 СО, 20 СО₂, 78,8 Н₂, аналогичной использованной в работе [243], но которую подавали при более низкой объемной скорости ~4000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹. Глубокую очистку от СО наблюдали в интервале температур 200-300 °С, тем самым нанесение активного компонента на пеноникель (и понижение объемной скорости потока реакционной смеси) позволило расширить температурное окно ΔT₁₀ до 100 °С при селективности ≥50%. Авторы объясняли высокую эффективность катализатора Ru-ZrO₂/(УНТ-Ni пена) для реакции ИзбМет СО высокой дисперсностью частиц Ru-ZrO₂ (<20 нм) и высокой теплопроводностью композита (катализаторы + никелевая пена).

Синергетический эффект от применения углеродных нанотрубок, слоистых двойных гидроксидов и пеноникеля был продемонстрирован в работе [310], посвященной исследованию иерархического композитного катализатора RuNi/Al₂O₃-УНТ/Ni-пена. Примененный синтетический подход заключался в синтезе углеродных нанотрубок на поверхности пеноникеля, что позволяло более чем на два порядка увеличить удельную поверхность носителя с 0.01-0.1 до 40 м²/г для Ni-пены и УНТ/Ni-пены, соответственно. Нанесение СДГ на

поверхность УНТ с последующим прокаливанием и восстановлением еще более увеличивало удельную поверхность композитного материала до $69 \text{ м}^2/\text{г}$ и способствовало закреплению рутения и никеля в дисперсном состоянии на носителе. В итоге катализатор, состоявший из 2,5 мас.%Ru, 36,7мас.%Ni, 25,3мас. % Al_2O_3 и 30,5 мас.% УНТ на поверхности пеноникеля, в реакционной смеси, содержащей, об.‰: 1 CO, 20 CO_2 , 79 H_2 , при скорости потока 1400 ч^{-1} обеспечивал удаление CO до 10 ppm в интервале температур 190-250 °C при селективности более 50%. Было продемонстрировано, что стабильные характеристики катализатора сохранялись по крайней мере в течении 120 ч.

В работах [59, 256] для реакции избирательного метанирования CO была предложена эффективная композиционная система, состоявшая из Ni-Cr катализатора (атомное отношение Ni:Cr=7:3), закрепленного в высокотеплопроводной пористой матрице из дендритной меди. При составе исходной смеси, об.‰: 1 CO, 21 CO_2 , 60 H_2 , 18 H_2O и объемной скорости потока 12000 ч^{-1} эта система обеспечивала снижение концентрации CO до $\sim 10 \text{ ppm}$ в температурном интервале 200-220 °C ($\Delta T_{10} = 20 \text{ °C}$) с селективностью 80-50%.

Рассмотренные в этом разделе литературные данные свидетельствуют о том, что до сих пор опубликовано не так много работ, в которых реакция избирательного метанирования CO исследована с использованием Ni- или Ru-содержащих каталитических систем, нанесенных на структурированные (блочные) высокотеплопроводные носители или на стенки каналов микрореакторов. Вместе с тем показано, что использование структурированных катализаторов позволяет достаточно эффективно реализовывать процесс глубокой очистки реформата от CO. Учитывая это, представляется целесообразным дальнейшие исследования сосредоточить на совершенствовании способов нанесения активного компонента на металлические подложки и исследовании закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO с использованием структурированных блочных катализаторов и микрореакторов.

1.3.4 Возможные механизмы метанирования оксидов углерода

Несмотря на значительное число работ (как показано выше) по избирательному метанированию CO в присутствии CO_2 на Ni- и Ru- содержащих катализаторах, представления о механизме ее протекания крайне неполные и носят описательный характер. В частности, известно лишь несколько работ, в которых изучался механизм этой реакции на Ru- [280–282, 311–318] и Ni-содержащих катализаторах [58, 275]. Обычно для интерпретации данных по избирательному метанированию CO в присутствии CO_2 использовали представления о механизмах реакций раздельного метанирования CO и CO_2 , которые были предметом исследования во многих работах. На Рисунке 1.4 схематично представлены предлагаемые в

литературе основные стадии, определяющие пути протекания реакций метанирования оксидов углерода.

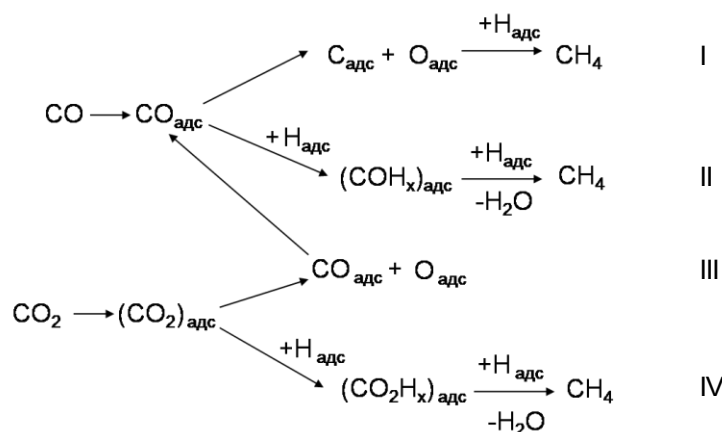


Рисунок 1.4 – Основные стадии механизмов протекания реакций метанирования CO и CO₂.

Согласно современным представлениям, метанирование CO может протекать по двум путям: через стадию диссоциативной адсорбции CO с последующим гидрированием C_{адс} и O_{адс} до метана и воды (путь I); или через стадию образования поверхностных соединений (COH_x)_{адс} и их последующим гидрированием до метана и воды (путь II). Метанирование CO₂ также может протекать по двум путям: через стадию адсорбции CO₂ с промежуточным образованием CO (путь III), который впоследствии подвергается гидрированию до метана по пути I или II; или через образование поверхностных соединений (CO₂H_x)_{адс} с их последующим гидрированием до метана и воды (путь IV). Протекание реакций метанирования оксидов углерода по тому или другому пути зависит от используемых условий и природы катализатора. Отметим, что в схеме механизма метанирования оксидов углерода (Рисунок 1.4) не детализированы активные (адсорбционные) центры на поверхности катализатора. Считается, что для нанесенных металлических катализаторов в реакцию могут быть вовлечены центры на поверхности металла, носителя и на границе раздела металл-носитель. Ниже рассмотрим это на конкретных примерах более подробно. Сразу отметим, что исследования механизмов метанирования CO и CO₂, как правило, проводили с помощью стационарных и нестационарных кинетических, изотопных и спектральных методов.

1.3.4.1 Метанирование CO

Механизм метанирования CO был изучен на массивных Ni[319–322] и Ru [320, 323] катализаторах. Показано, что реакция идет через диссоциативную адсорбцию CO (путь I, Рисунок 1.4).

Исследование механизма метанирования CO на нанесенных Ni/ γ -Al₂O₃ [324–327], Ni/CeO₂ [328–330], Ni/SiO₂ [331] и Ru/TiO₂ [323] катализаторах также позволило сделать заключение, что реакция протекает по пути I. Центры адсорбции и диссоциации CO располагаются на поверхности нанесенного металла [323–325] или на границе раздела металл-носитель [328–330]. На основании результатов исследований методом SSITKA была продемонстрирована прямая связь между скоростью реакции метанирования CO и количеством C_{адс} [325]. Кислородные вакансии оксида церия, как было показано при помощи метода измерения электропроводности [329, 330], облегчают диссоциацию CO на никеле за счет увеличения на нем электронной плотности. Кроме этого, вакансии, расположенные на границе раздела Ni-CeO₂, могут захватывать образующийся адсорбированный кислород O_{адс}, освобождая активную поверхность никеля и, тем самым, делая ее доступной для реагентов и облегчая последующее протекание реакции [329, 330]. В работе [332] при исследовании Ni/SiO₂ было сделано предположение, что лимитирующей стадией метанирования монооксида углерода является реакция между адсорбированным CO и адсорбированным водородом с образованием C_{адс} и H₂O.

В работах [333–339], напротив, было установлено, что механизм метанирования CO на катализаторах Ni/кизельгур, Ni/SiO₂, Ru/Al₂O₃, Ni/TiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃, Ru/цеолит протекает через образование водородсодержащих соединений по пути II. Применение метода кинетического изотопного эффекта в [334–337] позволило определить, что C_{адс} в ходе метанирования CO не образуется, то есть путь I не реализуется. Прямые корреляции между скоростью образования/расходования формильных групп (HCO_{адс}) и скоростью образования CH₄ давали основание полагать, что реакция протекает по пути II [333]. В [333, 336, 338] также отмечается, что адсорбция CO в случае катализаторов Ni/кизельгур, Ni/SiO₂, Ru/цеолит и Ru/Al₂O₃ идет на нанесенном металле (Ni или Ru).

1.3.4.2 Метанирование CO₂

Механизм метанирования CO₂ на массивном Ni был изучен в работах [322, 340, 341]. Показано, что реакция идет через образование CO_{адс} по пути III с его последующим метанированием по пути I (Рисунок 1.3).

Изучение механизма метанирования CO₂ на нанесенных Ni/ γ -Al₂O₃ [325, 327], Ni/ZrO₂ [342], Ni/SiO₂ [343–345], Ru/TiO₂ [346], Ru/цеолит и Ru/Al₂O₃ [333], Rh/CeO₂, Ir/CeO₂, Ru/CeO₂, Pt/CeO₂, Pd/CeO₂ [347] катализаторах также показало, что реакция протекает через образование CO_{адс}, то есть по пути III. Дополнительно было подчеркнуто, что реакция идет на нанесенных частицах Ru, или на нанесенных частицах Ni (катализаторы Ni/SiO₂, Ni/ γ -Al₂O₃) [343–345].

Авторы полагали [347], что CO_2 адсорбируется на Ce^{3+} , а образующийся при этом $\text{CO}_{\text{адс}}$ и/или поверхностные карбонаты затем быстро гидрируются до CH_4 по пути I на границе раздела металл-носитель, а $\text{O}_{\text{адс}}$ встраивается на места кислородных вакансий оксида церия. В [346] было уточнено, что реакция идет через образование формиатов на границе раздела Ru-TiO_2 и последующего образования $\text{CO}_{\text{адс}}$ на Ru. Как протекает дальнейшее метанирование $\text{CO}_{\text{адс}}$ обсуждалось только в работе [345], где авторы утверждали, что именно путь I хорошо описывает полученные ими кинетические данные.

В работе [348] на основе имеющихся литературных данных по катализатору Pt/CeO_2 авторы сделали предположение, что метанирование CO_2 на Ni/CeO_2 идет на границе раздела металл-носитель через образование $\text{CO}_{\text{адс}}$ по пути III. В то же время, исследование реакции метанирования CO_2 на $\text{Ni}/(\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2)$ [343], $\text{Ni/Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [349] показало, что реакция идет без образования $\text{CO}_{\text{адс}}$ по пути IV, причем активация CO_2 происходит на носителе.

1.3.4.3 Избирательное метанирование CO

Механизмы реакций метанирования CO и CO_2 , и реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 были исследованы при помощи кинетических методов и ИКС in-situ на катализаторе Ru/TiO_2 [280–282, 316], $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ и Ru/Цеолит [311–315, 317, 318].

Было показано [280–282], что метанирование CO на Ru/TiO_2 протекает как по пути I, так и по пути II, Рисунок 1.3. При температурах 200–300 °C преимущественно реализуется путь I, включающий последовательные стадии адсорбции CO, его диссоциации на поверхности Ru и гидрирование образующегося поверхностного углерода. При температуре ниже 250°C, эффективного удаления адсорбированного на поверхности кислорода, образующегося в результате диссоциации CO, не происходит. Это приводит к постепенному окислению поверхности и снижению каталитической активности. Возврат катализатора в активированное состояние достигается только при повышенных температурах, когда окисленные активные центры катализатора восстанавливаются адсорбированным водородом. При температуре выше 300 °C в основном реализуется путь II, при котором CO, адсорбируясь на поверхности Ru (в том числе с вовлечением рутения на границе раздела металл-носитель), подвергается последующему гидрированию до CH_4 и H_2O .

Метанирование CO_2 на катализаторе Ru/TiO_2 начинается при температуре 200 °C и протекает по пути III с вовлечением активных центров на границе раздела Ru-TiO_2 и водорода, адсорбированного на поверхности металла. Преимущественно адсорбируясь на носителе, CO_2 реагирует с водородом с образованием $\text{CO}_{\text{адс}}$ (по реакции обратной паровой конверсии CO) на металле, где монооксид углерода далее подвергается гидрированию по пути II.

Полученные данные по механизмам метанирования CO и CO₂ были использованы для интерпретации данных по избирательному метанированию CO в присутствии CO₂ [280–282]. Отмечая, что присутствие 1 об.% CO₂ в исходной смеси не оказывает влияния на метанирование CO, был сделан вывод, что для протекания с высокой селективностью избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на катализаторе Ru/TiO₂ необходимо, чтобы реакционные условия соответствовали реализации пути I - диссоциативной адсорбции CO с образованием C_{адс} и O_{адс}, в то время как путь II был бы полностью подавлен. К сожалению, своих предложений, как это реализовать на практике, авторы не привели. Отметим, что в [280–282] механизм реакции избирательного метанирования CO был изучен для смесей, далеких по составу от реформата: влияние воды изучено не было, а концентрация CO₂ была слишком мала. Это, несомненно, затрудняет практическое применение полученных данных.

Исследования, проведенные методом ИК-спектроскопии с Ni/Al₂O₃, показали, что введение хлора ингибирует диссоциацию CO₂ на поверхности катализатора, что существенно увеличивает селективность реакции избирательного окисления CO [58].

1.4 Выводы из литературного обзора

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы:

1. Для осуществления глубокой очистки реформата от монооксида углерода внимание каталитического сообщества привлекают два альтернативных процесса: избирательное окисление и избирательного метанирование CO. Продемонстрировано, что оба метода позволяют получать реформат с содержанием CO менее 10 ppm, который может быть использован в качестве топлива для питания ПОМТЭ. Проводятся исследования, направленные на разработку новых каталитически активных композиций и оптимизацию условий проведения реакций.

В области избирательного окисления CO в реформате

2. Одним из наиболее эффективных катализаторов реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях является оксидная медно-цериевая система. При содержании ~5–10 мас.% Cu эти катализаторы обладают высокой селективностью, приемлемой активностью в широком интервале температур, в котором достигается глубокая очистка реформата от CO. Тем не менее, ведутся дискуссии о наиболее вероятной структуре активных центров, предлагаются новые методы синтеза, направленные на улучшение каталитических свойств оксидных медно-цериевых катализаторов.
3. Большое внимание уделяется разработке биметаллических нанесенных катализаторов для использования в реакции избирательного окисления CO в реформате. В основном,

модификации подвергаются Au- и Pt- содержащие системы. Однако литературные данные противоречивы и зачастую не содержат убедительных доказательств, подтверждающих образование биметаллических частиц на поверхности носителя. Отсутствуют простые, конкурентоспособные (приемлемые для последующего практического использования) способы синтеза биметаллических катализаторов с заданным химическим составом нанесенных частиц.

4. Для реализации реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях изучаются возможности применения структурированных систем, в том числе микроканальных реакторов. Несмотря на довольно фрагментарные данные, есть все основания надеяться, что их использование позволит решить проблемы, связанные с тепло- и массообменом, которые типичны для традиционных трубчатых реакторов.

В области избирательного метанирования CO в реформате

5. Исследования последнего десятилетия были направлены на разработку и изучение катализаторов на основе металлов 8 группы, преимущественно Ru- и Ni- содержащих систем.
6. Свойства катализаторов избирательного метанирования CO в значительной мере зависят от природы носителя, предшественника активного компонента, метода приготовления и условий протекания реакции. В частности, наиболее интересные результаты получены с носителями, обладающими высокой подвижностью кислорода, а также способные проявлять сильное взаимодействие с нанесенными частицами металла. Наличие хлора в катализаторе оказывает существенное влияние на его активность и селективность в избирательном метанировании CO.
7. Изучению механизма протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате уделяется недостаточно внимания. Интерпретация наблюдаемых зависимостей в основном ограничивается использованием представлений о механизмах раздельного метанирования CO и CO₂. В этой связи, причины высокой эффективности одних катализаторов по сравнению с другими в реакции избирательного метанирования CO до конца не ясны.
8. Существует проблема масштабирования: перехода от гранулированных образцов, применяемых для проведения лабораторных экспериментов, к катализаторам, которые можно использовать в реакторах для практических приложений. Выполнение исследований в области разработки катализаторов, нанесенных на структурированные высокотеплопроводные носители или стенки каналов микроструктурированных реакторов, крайне востребовано.

Таким образом, сформулированные во Введении **цель и задачи** данного исследования являются актуальными и значимыми.

Глава 2 Методики экспериментов

В этой главе рассмотрены вопросы, касающиеся методической части работы. В частности, описаны методики проведения каталитических экспериментов по исследованию избирательного окисления СО и избирательного метанирования СО (схемы экспериментальных установок, конструкции каталитических реакторов, процедуры предобработки катализаторов и условия проведения экспериментов, анализ состава реакционной смеси и обработка результатов), методики приготовления катализаторов, а также сведения о приборах и физико-химических методах, использованных для охарактеризования катализаторов.

2.1 Методические подходы по исследованию избирательного окисления СО

2.1.1 Каталитические эксперименты

2.1.1.1 Схема экспериментальной установки

Для исследования реакции избирательного окисления СО в реформате была разработана и изготовлена каталитическая установка, позволяющая проводить эксперименты при атмосферном давлении с использованием как кварцевых лабораторных реакторов для исследования гранулированных катализаторов, так и микрореакторов. Принципиальная схема каталитической установки с кварцевым реактором приведена на рисунке 2.1. Установка состояла из системы подачи и регулирования газовых потоков; системы подводящих и отводящих соединительных капилляров, расположенных в обогреваемом термостате; каталитического реактора, помещенного в электрическую печь; системы отбора проб и хроматографической системы анализа газовой смеси с последующей обработкой на компьютере.

Реакционные смеси готовили из газов промышленного производства: водород ($\geq 99,95\%$), монооксид углерода ($\sim 99\%$), кислород ("медицинский", $\geq 99,9\%$), углекислый газ ($\sim 99,8\%$). Газы из баллонов (1) при помощи редукторов высокого и низкого давления (2, 3), вентилей и регуляторов потока газа (Aalborg) (4) по системе подводящих капилляров подавали в каталитический реактор (10). Монооксид и диоксид углерода перед подачей предварительно очищали (20,21). Расход газовой смеси измеряли мыльно-пленочным расходомером. Для подачи паров воды газовую смесь после смешения потоков реагентов в смесителе (5) пропускали через сатуратор (9). Линия подачи газовой смеси в хроматограф была снабжена дросселем (15), что позволяло ограничивать поток газа и предотвращать "концентрационные удары" по катализатору при исследовании состава смеси до реактора. Перед подачей газовой

смеси в хроматографические колонки проводилась предварительная конденсация паров воды в ловушке (16).

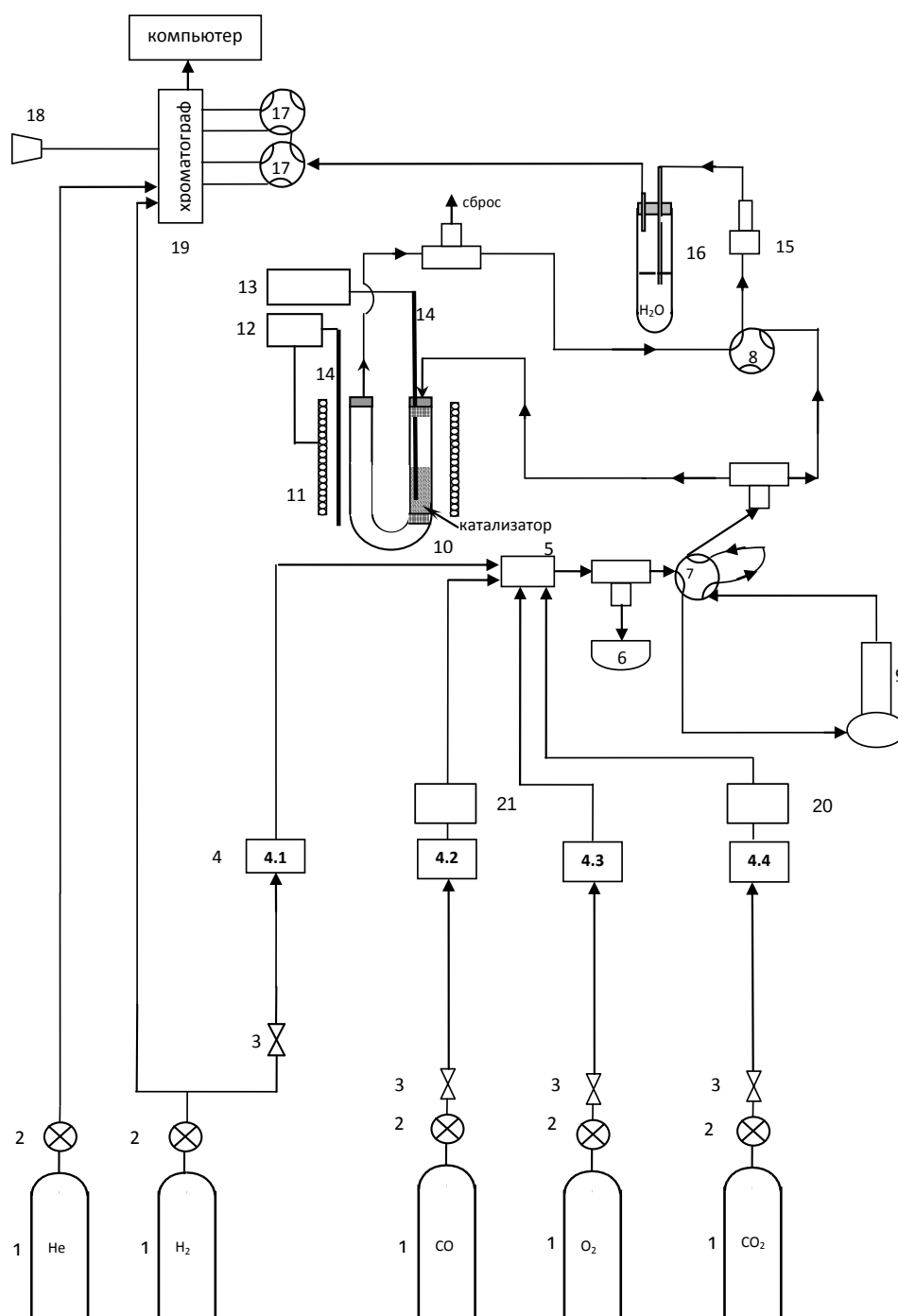


Рисунок 2.1 – Схема каталитической установки: 1 – баллоны с газами; 2 – редукторы высокого давления; 3 – редукторы низкого давления; 4 – регуляторы потока газа; 5 – смеситель; 6 – манометр; 7, 8 – шестиходовые краны; 9 – сатуратор; 10 – каталитический реактор; 11 – электрическая печь; 12 – регулятор температуры; 13 – измеритель температуры реактора; 14 – термопары; 15 – дроссель; 16 – холодильник для конденсации паров воды; 17 – автоматический десятиходовой кран-дозатор; 18 – подача воздуха; 19 – хроматограф; 20 – блок очистки CO_2 ; 21 – блок очистки CO .

Кварцевый реактор (10) нагревали в электрической печи (11). Температуру печи задавали регулятором “Минитерм” (12) и контролировали хромель-алюмелевой термопарой (14), размещенной внутри электрической печи. Температуру слоя катализатора (точность измерения составляла ± 1 °C) определяли измерителем “Adam” (13), соединенным с хромель-алюмелевой термопарой (внешний диаметр 1 мм) (14), которую помещали коаксиально в центр слоя катализатора. Для предотвращения конденсации воды, подаваемой и образующейся в ходе каталитической реакции, все газовые линии до и после реактора находились в термостате при температуре 80 °C.

Схема установки для исследований микрореакторов была аналогичной представленной на рисунке 2.1. Основное отличие заключалось в том, что вместо кварцевого реактора использовали либо микроканальный реактор, либо блок микроканальных реакторов, которые соединяли с системой подводящих и отводящих капилляров установки дополнительными термостатируемыми капиллярами.

2.1.1.2 Конструкция каталитических реакторов

Кварцевый реактор для исследования гранулированных катализаторов

Протекание реакции избирательного окисления CO в реформате на гранулах катализаторов изучали в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. На рисунке 2.1 схематично показана конструкция реактора. Реактор представлял собой U-образную трубку длиной 40 см, диаметром 5 мм и толщиной стенок ~1 мм (внутренний диаметр 3 мм). В зависимости от цели и условий эксперимента в реактор помещали навеску катализатора (0,050 – 0,125 г), предварительно смешанную с кварцем (0,150 – 0,375 г). Гранулы катализатора и кварца имели одинаковый фракционный состав 0,1 – 0,2 или 0,25 – 0,50 мм. Длина каталитического слоя обычно составляла 3 – 4 см. Навеска биметаллических нанопорошков $Pt_{0,5}M_{0,5}$ ($M = Fe, Co, Ni$) составляла 0,025 г (фракция $\leq 0,1$ мм), длина слоя 3 мм. Для предотвращения загрязнения системы отводящих капилляров мелкими частицами катализатора на выходе из реактора помещали фильтр. Температуру реакции контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной коаксиально в центр слоя катализатора.

Микроканальный реактор

Протекание реакции избирательного окисления CO в реформате изучали в проточных микроструктурированных реакторах с 5 мас.% Cu/CeO₂ катализатором, нанесенным на стенки каналов. В экспериментах использовали стальные микроканальные реакторы следующих размеров: длина 50 мм, ширина 14 мм, толщина 4 мм. Микрореакторы собирали путем попарного соединения пластинок с полумоноканальными каналами, предварительно

покрытыми тонким слоем катализатора, после чего герметизировали при помощи лазерной сварки, тем самым создавая в нем цилиндрические микроканалы. Входной и выходной капилляры для подачи реагентов и отвода продуктов реакции также прикрепляли к пластинкам лазерной сваркой.

На рисунке 2.2 приведена фотография пластин микрореактора с нанесенным катализатором и готового микроканального реактора после лазерной сварки. Каждый реактор содержал 14 цилиндрических каналов диаметром 500 мкм и длиной 25 мм. Количество нанесенного на стенки каналов катализатора составляло 23-50 мг.

Для измерения температуры реактора (катализатора) использовали 3 хромель-алюмелевых термопары, которые размещали на широкой внешней поверхности реактора вдоль линии симметрии на расстоянии 1, 12 и 24 мм от начала микроканалов с каталитическим покрытием. Разница между показаниями термопар в рабочем интервале температур 100 – 300°C не превышала 1 °C. В итоге, показание термопары, размещенной на расстоянии 12 мм от начала микроканалов реактора, отождествляли с температурой реактора и далее использовали при моделировании, построении графиков и температурных зависимостей.

Блок микроканальных реакторов

Протекание реакции избирательного окисления СО в реформате было также исследовано в блоке из 26 параллельно соединенных микроканальных реакторов, описанных выше. На рисунке 2.3 приведены фотография этого блока микрореакторов (А), соединенного с газораспределительными фланцами (В), и схематичный вид блока микрореакторов с указанием 5-ти точек, в которых при помощи хромель-алюмелевых термопар проводили измерение температуры. В центре блока был помещен микрореактор без катализатора с каналом для термопары (T_{R1}). Четыре другие термопары были расположены на стенках блока (точки 2 – 5). В экспериментах разница между показаниями термопар во всех точках блока микроканальных реакторов не превышала 5 °C. За температуру блока микрореакторов и катализатора принимали показание термопары T_{R1} .

Блок микроканальных реакторов (без учета фланцев) имел размер 49 мм × 50 мм × 36 мм, объем 88 см³, массу 520 г. Суммарное количество нанесенного катализатора составляло 0,730 г.

2.1.1.3 Условия проведения экспериментов

Исследования в кварцевом реакторе

Размещенные в реакторе катализаторы, приготовленные в соответствии с методиками, описанными далее в разделе 2.1.2 данной Главы, не требовали какой-либо предобработки. Реактор нагревали до температуры 50 °C, чтобы исключить конденсацию паров воды,

присутствующей в реформате, после чего подавали реакционную смесь. Каталитические эксперименты проводили в несколько циклов подъема/снижения температуры для получения воспроизводимых данных. Время проведения таких экспериментов обычно составляло несколько десятков часов, при этом полученные каталитические характеристики совпадали, что свидетельствовало о стабильной работе катализаторов. Реакцию ИзбОк СО проводили в смеси, содержащей, об. %: 1-1,5 СО, 0,6-2,3 О₂, 65-99 Н₂, 0-10 Н₂О, 0-20 СО₂, Не - баланс, при объемной скорости потока, отнесенной к массе катализатора 14 000-276 000 см³г⁻¹ч⁻¹.

Исследования в микроканальных реакторах

После подсоединения микрореактора к каталитической установке, его нагревали до 50 °С, чтобы исключить конденсацию паров воды, присутствующей в реформате, после чего подавали реакционную смесь. Как и в экспериментах с кварцевым реактором исследования проводили в несколько циклов подъема/снижения температуры для получения воспроизводимых данных. Длительность некоторых экспериментов с одним и тем же микрореактором при проведении испытаний в различных условиях составила более 300 ч, что свидетельствовало одновременно и о стабильности катализатора, и о его механической прочности на стенках каналов. Реакцию ИзбОк СО в микроканальных реакторах проводили в смеси, содержащей, об. %: 0,5-3 СО, 0,4-4,5 О₂, 57-65 Н₂, 10 Н₂О, 20 СО₂, Не - баланс, при объемной скорости потока, отнесенной к массе катализатора 55 000-440 000 см³г⁻¹ч⁻¹.

2.1.1.4 Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов

Концентрации веществ в реакционной смеси до и после реактора определяли при помощи хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000», оснащенного детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с метанатором. Для отбора газовой смеси до и после реактора использовали два автоматических десятиходовых крана-пробоотборника. Для разделения оксидов углерода и метана использовали колонку, заполненную сорбентом Хромосорб-106. Проба из колонки поступала в метанатор, а затем в пламенно-ионизационный детектор. Объемная скорость подачи газа-носителя Не составляла 30 см³/мин, а температура колонки – 60 °С. Комбинация метанатора и пламенно-ионизационного детектора позволяла анализировать любые газообразные углеводороды, а также СО и СО₂.

Для определения концентрации кислорода в реакционной смеси использовали схему обратной продувки. Сначала проба поступала на предколонку, заполненную активированным углем марки АГ-3, где из пробы удалялись СО₂ и Н₂О, и далее на колонку, заполненную цеолитом СаА, на которой с высокой эффективностью проходило разделение всех компонентов смеси (Н₂, О₂, N₂, СН₄, СО). СО₂ и Н₂О с предколонки сбрасывали в атмосферу.

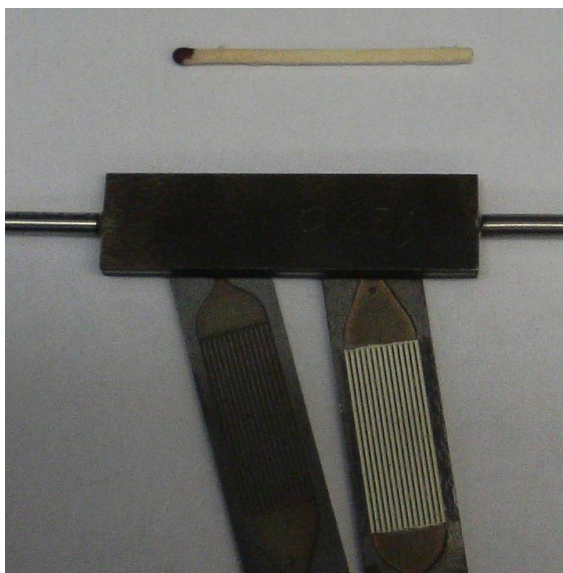


Рисунок 2.2 – Пластины микроканального реактора с нанесенным катализатором (снизу) и микроканальный реактор (сверху). Для наглядности на фотографии также представлена спичка.

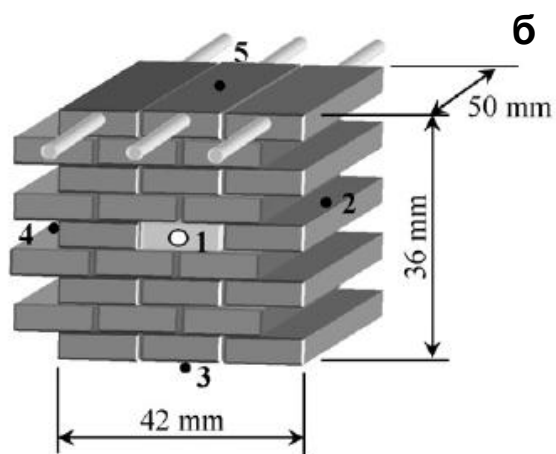
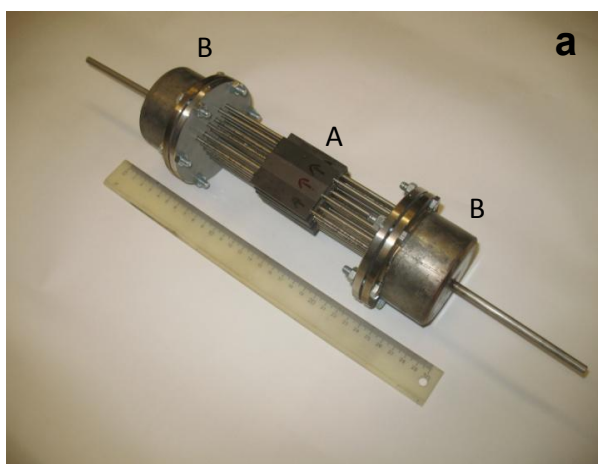


Рисунок 2.3 – Фотография (а) и схематичный вид (б) блока микроканальных реакторов (А) с газораспределительными фланцами (В). Точки, в которых измерялась температура, обозначены цифрами 1-5. Центральный светлый прямоугольник с белым кругом посередине обозначает микрореактор без катализатора с каналом для термопары T_{R1} .

В качестве детектора использовали катарометр. Объемная скорость подачи газа-носителя не составляла 30 см³/мин, температура колонок – 60 °С. Время анализа составляло 7 мин. Использование схемы с обратной продувкой позволяло защищать цеолит СаА от прочно сорбирующихся на нем CO₂ и H₂O, эффективно проводить разделение компонентов смеси и с высокой точностью определять их концентрации.

Идентификацию веществ проводили на основе определения времени удерживания компонентов газовой смеси. Расчет концентраций реагентов и продуктов реакции выполняли с использованием калибровочных графиков. Чувствительность метода обеспечивала измерение концентрации CH₄, CO и CO₂ до уровня ~10⁻⁴ об. % (1 ppm), а O₂ до 10⁻² об. % (100 ppm). Относительная погрешность измерения концентраций CH₄, CO и CO₂ не превышала 0,5 %, а O₂ – 1,0 %. В ходе всех экспериментов баланс по углероду сходил с точностью ± 1%.

Протекание процесса избирательного окисления CO характеризовали выходной концентрацией CO ([CO]_{выход}), конверсией CO (X_{CO}), конверсией O₂ (X_{O₂}) и селективностью (S_{CO}), которые рассчитывали по уравнениям:

$$X_{CO} = \frac{[CO]_{вход} - [CO]_{выход}}{[CO]_{вход}} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

$$X_{O_2} = \frac{[O_2]_{вход} - [O_2]_{выход}}{[O_2]_{вход}} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

$$S_{CO} = \frac{1}{2} \cdot \frac{[CO]_{вход} - [CO]_{выход}}{[O_2]_{вход} - [O_2]_{выход}} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

где [CO]_{вход} и [O₂]_{вход} – входные концентрации CO и O₂, соответственно; [CO]_{выход} и [O₂]_{выход} – выходные концентрации CO и O₂, соответственно. С учетом того, что концентрация CO в реформате мала, а исследования проводили в условиях, когда окисление водорода минимально, то изменением объема, происходившем в ходе протекания реакции ИзбОк CO, пренебрегали.

2.1.2 Методики приготовления катализаторов

При выполнении работы были приготовлены и изучены следующие катализаторы:

- оксидные медно-цериевые катализаторы в виде гранул и пленки, нанесенной на поверхность каналов микрореакторов;
- биметаллические нанесенные на оксиды кремния, алюминия и церия Au-Cu катализаторы в виде гранул;
- монометаллические нанесенные на оксид церия медный и золотой катализаторы в виде гранул;
- биметаллические Pt-M (M=Fe, Co, Ni) катализаторы в виде гранул;

- биметаллический нанесенный на оксид кремния PtCo катализатор в виде гранул.

Ниже описаны методики приготовления этих катализаторов. Отметим, что для приготовления катализаторов использовали реактивы, имеющие марку ХЧ.

2.1.2.1 Гранулы оксидных медно-цериевых катализаторов

Ранее [69, 101, 102] были проанализированы каталитические свойства и детально изучены физико-химические характеристики двух серий медно-цериевых катализаторов, приготовленных методом пропитки и соосаждения, содержавших от 2,5 до 30 ат.% Cu и прокаленных на воздухе при температурах от 400 до 900 °С. Было обнаружено, что наибольшей активностью и селективностью в отношении реакции окисления СО в водородсодержащих смесях обладали катализаторы, прокаленные при 400 °С и содержавшие ~15 ат.% Cu, что соответствует ~10 мас.% Cu.

Исследования, проведенные в данной работе, были направлены на оптимизацию метода приготовления и поиск путей, позволяющих получать более активные и селективные катализаторы. Синтез образцов проводили в соответствии с распространенной схемой метода Пекини и методом пропитки, модифицированным для последующего нанесения в каналы микрореакторов.

Синтез катализаторов методом Пекини

Нитраты меди и церия растворяли в воде, в полученные растворы добавляли лимонную кислоту (ЛК) в мольном отношении $(\text{Cu} + \text{Ce})/\text{ЛК} = 1:1$ и перемешивали до растворения кислоты. Далее раствор нагревали до 60 °С и при перемешивании по каплям прибавляли этиленгликоль (ЭГ) в мольном отношении $\text{ЭГ}/\text{ЛК} = 2:1$. Затем раствор перемешивали еще 2 ч при температуре около 75 °С и оставляли на сутки без перемешивания при комнатной температуре. Потом его снова нагревали до ~85 °С и упаривали при постоянном перемешивании до образования однородной загустевающей массы. После охлаждения массу измельчали, помещали в муфельную печь, нагревали со скоростью 1 °С/мин от комнатной температуры до 280 °С и прокаливали в течение 6 ч. Затем температуру повышали со скоростью 1 °С/мин до 400 °С и выдерживали 2 ч. Таким способом были приготовлены оксид церия и образцы с расчетным содержанием меди 1, 5, 10, 15 и 20 мас.%, далее обозначенные CeO_2 , $1\text{Cu}-\text{CeO}_2$, $5\text{Cu}-\text{CeO}_2$, $10\text{Cu}-\text{CeO}_2$, $15\text{Cu}-\text{CeO}_2$ и $20\text{Cu}-\text{CeO}_2$, соответственно.

Полученные в виде порошка катализаторы прессовали в таблетки, которые затем дробили. В каталитических экспериментах использовали фракцию с размером гранул 0,25-0,5 мм.

Синтез катализаторов методом пропитки

Носитель CeO_2 готовили из водной суспензии оксида церия, полученного прокаливанием $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на воздухе при 400°C , и поливинилового спирта. Суспензию получали по следующей методике: 1,7 г поливинилового спирта (связующее вещество) растворяли при перемешивании в 25 г дистиллированной воды при 65°C в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры последовательно добавляли 7 г порошка CeO_2 и 0,3 г уксусной кислоты. Далее полученную суспензию перемешивали при 65°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры и затем оставляли при перемешивании в течение 3 дней. Порошок оксида церия получали в ходе сушки суспензии при 110°C с последующим прокаливанием при 400°C в течение 2 ч. Приготовленный таким образом носитель далее обозначен как $\text{CeO}_2(\text{C})$.

Приготовленный порошок оксида церия ($S_{\text{БЭТ}} = 80\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$) пропитывали по влагоемкости необходимым количеством водного раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Затем образцы сушили на воздухе при 110°C в течение 4 ч и прокаливали при 400°C в течение 2 ч. По этой методике были приготовлены катализаторы, содержащие 5 и 10 мас.% меди (далее обозначены $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$, соответственно). Полученные порошки катализаторов прессовали в таблетки, которые затем дробили и фракционировали. В каталитических экспериментах использовали фракцию с размером гранул 0,25-0,5 мм.

2.1.2.2 Оксидные медно-цериевые катализаторы, нанесенные в каналы микрореактора

Пластинки с полуцилиндрическими каналами, из которых собирали микроканальный реактор (Рисунок 2.2), предварительно прокаливали на воздухе при 800°C в течение 2 ч. Эта процедура была необходима для улучшения адгезии пленки оксида церия за счет образования тонкой оксидной пленки на поверхности нержавеющей стали, из которой были приготовлены пластины микрореактора [350]. Затем каналы микрореактора (пластинок) заполняли водной суспензией оксида церия и поливинилового спирта, приготовленной по методике, описанной выше. Последующая сушка на воздухе при 110°C и прокаливание пластинок при 400°C в течение 2 ч приводили к образованию пленки CeO_2 .

Для получения катализатора $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$, нанесенного на стенки микроканалов, покрытие из оксида церия пропитывали соответствующим количеством водного раствора нитрата меди. Затем, по аналогии с приготовлением катализатора в виде гранул, покрытие высушивали на воздухе при 110°C и прокаливали при 400°C в течение 2 ч.

Так как методики приготовления катализаторов $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ в виде пленки и гранул были одинаковыми, поэтому есть все основания полагать, что и их физико-химические свойства были идентичны.

Полученные каталитические покрытия (толщиной 20-40 мкм) имели однородную структуру, были устойчивы при механических воздействиях (ударах) и при контакте с водой. Количество $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора, нанесенного на стенки микроканалов реакторов, варьировалось от 23 до 50 мг (таблица 2.1). При увеличении количества наносимого катализатора более 50 мг и, соответственно, при толщине покрытия более 40 мкм значительно ухудшалась его механическая прочность. Каталитический слой становился неоднородным – по всей его длине наблюдали большое количество трещин, которые способствовали отслаиванию от стенок каналов микрореактора.

Таблица 2.1 – Распределение микроканальных реакторов по массе нанесенного катализатора.

Вес каталитического покрытия, мг/микрореактор	Количество микрореакторов
23	1
25	9
26	4
27	2
28	2
29	1
30	2
31	3
32	2
33	3
50	1

2.1.2.3 Гранулы биметаллических Au-Cu катализаторов

Нанесенные биметаллические Au-Cu катализаторы были приготовлены разложением частиц двойной комплексной соли (ДКС) $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ внутри пор носителей (en – этилендиамин). Структура и термические свойства этой соли были подробно изучены в работе [351]. В качестве носителей были использованы коммерческие SiO_2 с $S_{\text{БЭТ}} \sim 206 \text{ м}^2/\text{г}$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $S_{\text{БЭТ}} \sim 290 \text{ м}^2/\text{г}$, а также CeO_2 с $S_{\text{БЭТ}} \sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный по методике приготовления пропиточных катализаторов, описанной выше в данной Главе, раздел 2.1.2.1.

Биметаллические катализаторы готовили двухстадийной последовательной пропиткой носителей необходимыми количествами водных растворов комплексных солей. На первой стадии носитель пропитывали $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ [352], сушили на воздухе при 80°C в течение ~ 16 ч, после чего на второй стадии пропитывали $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [353]. Для увеличения

растворимости оксалата меди в раствор добавляли небольшое количество $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Далее образец сушили на воздухе при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение ~ 16 ч и восстанавливали в потоке смеси 5 об.% H_2 в Ar при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (скорость нагрева $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) в течение 2 ч. Расчетное мольное отношение $\text{Au}:\text{Cu}$ в катализаторе составляло 2:3 при общем содержании металлов ~ 5 мас.%, что соответствовало 3,37 мас.% Au и 1,63 мас.% Cu .

Для сопоставления свойств биметаллического AuCu/CeO_2 катализатора были приготовлены монометаллические Au/CeO_2 и Cu/CeO_2 катализаторы. Их получали одностадийной пропиткой CeO_2 необходимыми количествами водных растворов солей $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с последующей сушкой и восстановлением в потоке 5 % H_2 в Ar при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч.

В соответствии с описанной методикой были приготовлены нанесенные биметаллические 5 мас.% $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}/\text{CeO}_2$, 5 мас.% $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}/\text{SiO}_2$ и 5 мас.% $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и монометаллические 3,37 мас.% Au/CeO_2 и 1,63 мас.% Cu/CeO_2 катализаторы, обозначенные далее как $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$, $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$, $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $3,37\text{Au}/\text{CeO}_2$ и $1,63\text{Cu}/\text{CeO}_2$, соответственно.

2.1.2.4 Гранулы биметаллических Pt-M ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) катализаторов

Нанопорошки Pt-M ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$)

Для приготовления нанопорошка Pt и биметаллических нанопорошков $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) использовали комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двойные комплексные соли (ДКС): $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, соответственно. ДКС получали по методике, описанной в [354, 355]. Выбор ДКС был обусловлен простотой синтеза, доступностью лигандов и легкостью образования сплавов при их разложении в инертной или восстановительной атмосферах:

- проводя разложение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в токе H_2 при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) получали нанопорошок Pt ;
- разложение ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в токе чистого He при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$) приводило к получению нанопорошков $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ и $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$, соответственно;
- нанопорошок $\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ был приготовлен разложением ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в токе H_2 при $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч (скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$).

Нанесенные Pt-Co катализаторы

Биметаллический Pt-Co катализатор, нанесенный на оксид кремния, готовили последовательной пропиткой по влагоемкости коммерческого образца SiO_2 ($S_{\text{БЭТ}} = 220\text{ м}^2/\text{г}$) водными растворами солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующей

сушкой на воздухе при 80 °С в течение 2 ч. Образец ДКС/SiO₂, содержащий нанесенные частицы [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O, нагревали в токе чистого He при 400 °С в течение 2 ч (скорость нагрева 10 °С/мин).

В соответствии с описанной методикой был приготовлен нанесенный биметаллический 2,0 мас.% Pt-0,6 мас.% Co/SiO₂, катализатор, далее обозначенный как Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO₂. В этом образце расчетная стехиометрия биметаллических частиц была Pt_{0,5}Co_{0,5}.

2.2 Методические подходы по исследованию избирательного метанирования СО

2.2.1 Каталитические эксперименты

2.2.1.1 Схема экспериментальной установки

По аналогии с установкой для исследования реакции избирательного окисления СО в реформате была разработана и изготовлена каталитическая установка для исследования реакции избирательного метанирования СО в реформате. Установка позволяла проводить эксперименты при атмосферном давлении с использованием как лабораторных кварцевых реакторов для исследования гранул катализаторов, так и лабораторных кварцевых и металлических реакторов для исследования структурированных катализаторов. Принципиальная схема установки с кварцевым U-образным реактором приведена на рисунке 2.4. Установка состояла из системы подачи и регулирования газовых потоков; системы подводящих и отводящих капилляров, расположенных в обогреваемом термостате; каталитического реактора, помещенного в электрическую печь; системы отбора проб и системы анализа газовой смеси с последующей количественной компьютерной обработкой.

Для проведения каталитических экспериментов, обработки катализаторов и обеспечения работы хроматографа использовали газы промышленного производства: гелий (объемная доля гелия не менее 99,99%), монооксид углерода (~ 99%), водород (≥ 99,95%), углекислый газ (~ 99,8%). Газы из баллонов (1) при помощи редукторов давления (2), вентилях (3) и регуляторов потока газа (Bronkhorst) (6) по системе подводящих капилляров подавали в каталитический реактор (11). Монооксид и диоксид углерода перед подачей предварительно очищали (4,5). Расход газовой смеси измеряли мыльно-пленочным расходомером. Для исследования смесей, содержащих пары воды, газовую смесь пропускали через сатуратор (10).

Линия подачи газовой смеси в хроматограф была снабжена дросселем (17), что позволяло ограничивать поток газа и предотвращать “концентрационные удары” по катализатору при исследовании состава смеси до реактора. Перед подачей газовой смеси в хроматографические колонки проводили предварительную конденсацию паров воды в ловушке (18).

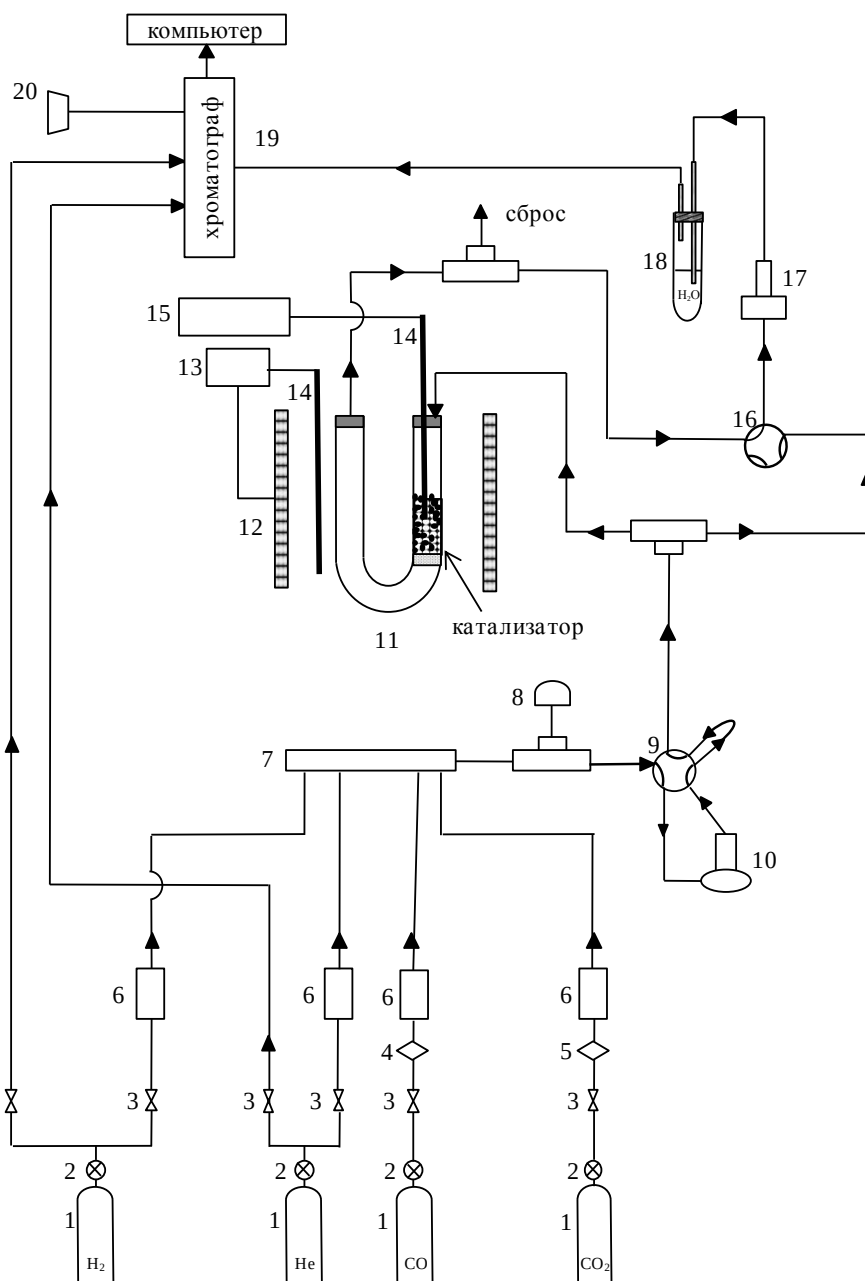


Рисунок 2.4 – Схема каталитической установки: 1 - баллоны с газами; 2 - редукторы давления; 3 - запорные вентили; 4 - блок для очистки CO; 5 - блок для очистки CO₂; 6 - регуляторы потока газа; 7 - смеситель; 8 - манометр; 9 - шестиходовой кран; 10 - сатуратор; 11 - каталитический реактор; 12 - электрическая печь; 13 - регулятор температуры; 14 - термопары; 15 - измеритель температуры реактора; 16 - шестиходовой кран; 17 - дроссель; 18 - холодильник для конденсации паров воды; 19 - хроматограф; 20 - подача воздуха.

Кварцевый реактор (11) нагревали в электрической печи (12). Температуру печи задавали регулятором Р-133, замененным впоследствии на Термодат (13) и контролировали хромель-алюмелевой термопарой (14), размещенной внутри электрической печи. Температуру слоя катализатора (точность измерения составляла ± 1 °C) определяли потенциометром А565-003-02, который впоследствии был заменен на Термодат-19М6 (15), соединенным с хромель-

алюмелевой термопарой (внешний диаметр 1 мм) (14), которую помещали коаксиально в центр слоя катализатора. Для предотвращения конденсации воды, подаваемой и образующейся в ходе каталитической реакции, все газовые линии до и после реактора находились в термостате при температуре 80 °С.

Данную установку также использовали для исследований структурированных катализаторов, которые помещали либо в кварцевый реактор большего размера, либо в стальной реактор. Их описание приведено в следующем разделе.

2.2.1.2 Конструкция каталитических реакторов

Кварцевый реактор для исследования гранулированных катализаторов

Протекание реакции избирательного метанирования СО в водородсодержащих смесях на гранулах катализаторов изучали в проточном кварцевом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Реактор представлял собой U-образную трубку длиной 40 см, диаметром 5 мм и толщиной стенок ~1 мм (внутренний диаметр 3 мм). В зависимости от цели и условий эксперимента в реактор помещали навеску катализатора (0,125 – 0,325 г). Обычно использовали гранулы катализатора с фракционным составом 0,1 – 0,2 или 0,25 – 0,50 мм. Длина каталитического слоя преимущественно составляла 25 – 40 мм. На выходе из реактора ставили фильтр для предотвращения попадания мелких частиц катализатора с потоком газа в систему отходящих капилляров. Температуру реакции контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной коаксиально в центр слоя катализатора.

Кварцевый реактор для исследования структурированных катализаторов

Для изучения свойств структурированных катализаторов использовали реактор длиной 30 см с внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенок ~1 мм. В реактор помещали стопку из 20 дисков из металлической сетки, с нанесенным $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатором, диаметром ~8 мм и общей массой 0,87 г. Длина слоя катализатора составляла 17 мм. Описание методики нанесения $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора будет приведено в разделе 2.2.2.6 этой Главы. Температуру реакции контролировали хромель-алюмелевой термопарой, помещенной коаксиально в центр слоя катализатора благодаря его сетчатой структуре.

Металлический реактор для исследования структурированных катализаторов

Исследования структурированных катализаторов в металлическом реакторе проводили на установке, схема которой была представлена на рисунке 2.4. На рисунке 2.5 приведены схема продольного вида (а) и фотография (б) реактора для исследования свойств блочных структурированных катализаторов в отношении реакции избирательного метанирования СО в

присутствии CO_2 и паров воды. Этот реактор был изготовлен из нержавеющей стали и имел внутренние размеры Длина x Ширина x Высота = 80 x 25 x 8 мм.

Каталитический блок (линейные размеры 25x25x8 мм, объем $\sim 5 \text{ см}^3$) помещали в центр реактора в пространстве между капиллярами подачи и отвода газовой смеси. Он плотно примыкал к стенкам реактора для предотвращения проскока газовой смеси. Структура блока и методика нанесения $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора будут представлены в разделе 2.2.2.6 этой Главы. Здесь лишь отметим, что в качестве теплопроводящей основы блока были использованы чередующиеся металлические плоские и гофрированные сетки. Температуру каталитического блока определяли при помощи двух хромель-алюмелевых термопар T_1 и T_2 , подведенных к каталитическому блоку через капилляры (карманы для термопар), расположенные вдоль продольной оси реактора. Во всех экспериментах разница между показаниями T_1 и T_2 была менее 5°C . В качестве температуры реактора далее будет использоваться только значение термопары T_1 , расположенной на входе в каталитический блок.

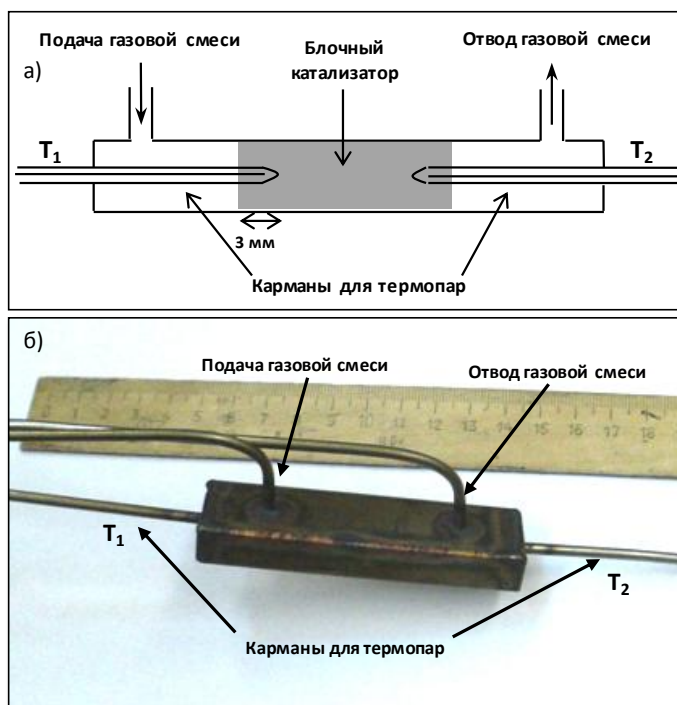


Рисунок 2.5 – Схема (а) и фотография (б) реактора для исследования свойств блочных структурированных катализаторов.

Пилотный реактор

На рисунке 2.6 представлен общий вид интегрированного с поточным теплообменником пилотного реактора ИзбМет CO , который был спроектирован для очистки реформата для питания 3 кВт ПОМТЭ. Реактор содержал чередующиеся друг с другом 5 каталитических (1 см ширина, 20 см высота и 10 см длина) и 6 теплообменных (0,5 см ширина, 20 см высота и 10 см длина) панелей. По аналогии с лабораторным металлическим реактором, описание которого

приведено выше, каталитические панели содержали чередующиеся друг с другом 5 плоских и 4 гофрированных пластины из металлической сетки, на которую был нанесен $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатор. Согласно проведенным расчетам [356, 357], такое количество позволяло обеспечить достаточный теплообмен и хорошую теплопроводность каталитического блока, необходимые для поддержания заданного температурного режима экзотермического процесса избирательного метанирования CO, при небольших габаритах. Общая площадь металлической сетки, использованной для приготовления 25 плоских и 20 гофрированных пластин, составила $\sim 1,1 \text{ м}^2$. Общий вес структурированных блоков с нанесенным слоем $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора был $\sim 2,4 \text{ кг}$. Масса нанесенного каталитического покрытия составляла $\sim 290 \text{ г}$.

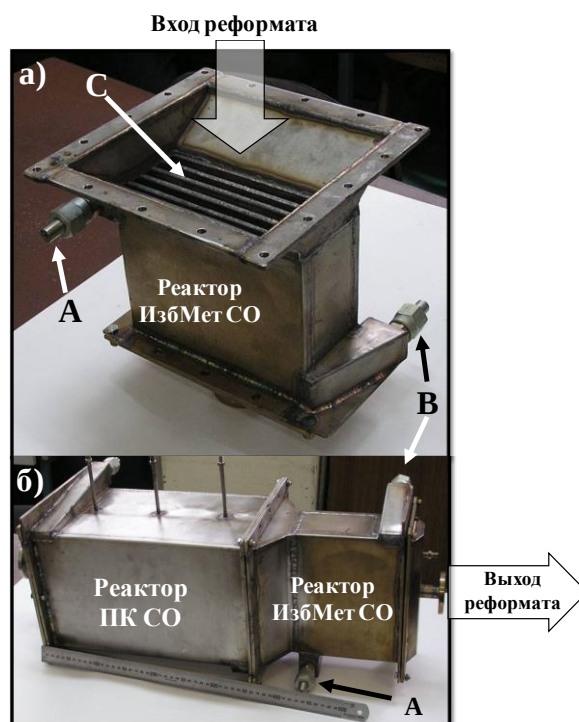


Рисунок 2.6 – Общий вид пилотного реактора ИзбМет СО, интегрированного с поточным теплообменником, спроектированный для очистки реформата для питания 3 кВт ПОМТЭ (а). Блок из реактора ПК СО и ИзбМет СО (б). Вход (А) и выход (В) теплоносителя; каталитические (черные) и теплообменные (серые) каналы (С) в реакторе ИзбМет СО.

Каждая теплообменная панель для улучшения теплообмена и более равномерного распределения потока охлаждающего газа содержала 2 гофрированные и между ними 1 плоскую пластины из металлической сетки. В качестве теплоносителя использовали воздух. Его подачу и отвод из теплообменных панелей осуществляли через отдельные вход и выход, что позволяло в процессе проведения испытаний менять температуру и скорость его потока.

Температуру в реакторе измеряли по показаниям трех хромель-алюмелевых термопар, расположенных вдоль оси симметрии центральной панели реактора на расстоянии 5, 50 и 95 мм от начала каталитического блока. Соответствующие температуры обозначены далее как T2, T3

и Т4. Две термопары использовали для измерения температуры реформата на входе (Т1) и выходе (Т5) из реактора ИзбМет СО. Кроме этого, проводили измерение температуры входящего потока воздуха в теплообменник (Т6).

Испытание реактора ИзбМет СО проводили в составе топливного процессора, включавшего реактор паровой конверсии метана и реактор паровой конверсии СО, в соответствии с принципиальной схемой, приведенной на Рисунке 1.1. Реактор ИзбМет СО через конусное соединение при помощи фланцев соединяли с реактором паровой конверсии СО, общий вид реакторов в сборе представлен на Рисунке 2.6б. Далее в Главе 6 будут рассмотрены экспериментальные результаты, относящиеся к исследованию режимов работы только реактора ИзбМет СО.

2.2.1.3 Предобработка катализаторов и условия проведения экспериментов

Исследования в лабораторных реакторах

Исследование реакций метанирования оксидов углерода проводили на Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторах. Для предотвращения образования летучих карбониллов $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, которое возможно при $T < 150^\circ\text{C}$, эксперименты проводили в диапазоне температур $170\text{--}400^\circ\text{C}$. Перед проведением экспериментов катализатор нагревали сначала до 170°C в токе He; затем подавали водородсодержащую реакционную смесь и продолжали нагрев до 400°C ; выдерживали 1 ч при 400°C ; после этого снижали температуру до $170\text{--}180^\circ\text{C}$ и начинали эксперимент. Каталитические эксперименты проводили в несколько циклов подъема/снижения температуры для получения воспроизводимых данных. Время проведения таких экспериментов обычно составляло 40 ч, при этом полученные каталитические характеристики совпадали, что свидетельствовало о стабильной работе катализаторов.

Реакцию избирательного метанирования СО в реформате проводили в смеси, содержащей, об. %: 0,045-2 СО, 0-10 H_2O , 20-40 CO_2 , 59-65 H_2 , He-баланс, при объемной скорости потока, отнесенной к массе катализатора $4000\text{--}195000 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$. Кроме того, для изучения закономерностей протекания реакции избирательного метанирования СО были проведены исследования при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии *in situ* по метанированию оксидов углерода в модельных смесях, содержавших, об. %: 0,25-2,0 СО, 65 H_2 , He-баланс; 0,25-2,0 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс.

Принимая во внимание, что исследованные катализаторы могут проявлять пирофорные свойства, по окончании эксперимента снижение температуры с рабочей до $\sim 170^\circ\text{C}$ проводили в потоке реакционной смеси (или 5 об. % H_2/He), дальнейшее снижение температуры до комнатной проводили в потоке He. После этого катализатор либо использовали в последующих

каталитических экспериментах, повторяя описанную выше процедуру их проведения, либо реактор открывали, предоставляя доступ воздуху. В этом случае выгрузку катализатора из реактора осуществляли через 1 ч.

Исследования в пилотном реакторе

После сборки, реактор ИзбМет СО постепенно нагревали до 400 °С, продувая смесью 10 % Н₂ в N₂, выдерживали при этой температуре 3 ч и охлаждали до комнатной температуры в токе N₂.

Испытание реактора ИзбМет СО в составе топливного процессора, включающего реактор паровой конверсии метана и реактор паровой конверсии СО, проводили при двух расходах реагентов на входе в реактор паровой конверсии метана: метана - 0,38 или 0,78 м³/ч, воды – 0,94 или 1,94 л/ч, соответственно. Используя предположение о полной (до равновесия) конверсии метана, расчетная скорость подачи реформата из реактора паровой конверсии СО в реактор ИзбМет СО составляла 2,3 или 4,7 м³/ч (н.у.), соответственно.

После достижения оптимальных рабочих характеристик реактора паровой конверсии метана и паровой конверсии СО, реакционная смесь на входе в реактор ИзбМет СО (в пересчете на сухой газ) имела примерно следующий состав, об. %: 0,64 СО, 77,24 Н₂, 1,3 СН₄, 20,32 СО₂, N₂ – баланс.

2.2.1.4 Анализ состава реакционной смеси и обработка результатов

Состав и концентрации компонентов газовой фазы до и после реакторов определяли с помощью хроматографа Кристалл 2000 (Хроматэк) или «Хромос ГХ-1000» (Хромос). Оба прибора были снабжены метанатором, содержащим никелевый катализатор НКМ-4, и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Для разделения газовой смеси использовали колонку Porapak Q. Проба поступала из колонки в метанатор, а затем в ПИД. Состав пробы определяли по временам удерживания. Расчет концентраций реагентов и продуктов реакции выполняли с использованием калибровочных графиков. Предел обнаружения СО, СО₂ и углеводородов составлял 10⁻⁴ об. % (1 ppm). Относительная погрешность в измерении концентраций не превышала 1%.

Также в ходе реакции метанирования оксидов углерода контролировали баланс по углероду:

$$F_{\text{CO}}^{\text{BX}} + F_{\text{CO}_2}^{\text{BX}} = F_{\text{CO}}^{\text{BЫX}} + F_{\text{CO}_2}^{\text{BЫX}} + F_{\text{CH}_4}^{\text{BЫX}}, \quad (2.4)$$

где $F_{\text{CO}}^{\text{BX}}$ и $F_{\text{CO}_2}^{\text{BX}}$ – скорости потоков СО (моль СО/с) и СО₂ (моль СО₂/с), соответственно; $F_{\text{CO}}^{\text{BЫX}}$, $F_{\text{CO}_2}^{\text{BЫX}}$ и $F_{\text{CH}_4}^{\text{BЫX}}$ – скорости потоков СО (моль СО/с), СО₂ (моль СО₂/с) и СН₄ (моль СН₄/с) на выходе

из реактора, соответственно. Отметим, что во время экспериментов разбаланс по углероду составлял $\pm 2\%$.

Основным продуктом реакции был метан. Более тяжелые углеводороды были обнаружены в незначительных количествах (~ 100 ppm), при этом кислородсодержащие соединения (метанол, формальдегид, муравьиная кислота) не наблюдали.

Протекание реакций избирательного метанирования CO в реформате характеризовали выходной концентрацией CO ($[CO]_{\text{вых}}$) и CH₄ ($[CH_4]_{\text{вых}}$), степенями конверсии CO (X_{CO}), CO₂ (X_{CO_2}) и селективностью по CO (S), которая равна отношению количества метана, полученному из CO, к суммарному количеству метана, образующемуся при метанировании оксидов углерода. X_{CO} , X_{CO_2} и S рассчитывали по уравнениям:

$$X_{\text{CO}}(\%) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{ex}} - F_{\text{CO}}^{\text{вых}}}{F_{\text{CO}}^{\text{ex}}} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}} - X_{\text{CO}} \cdot F_{\text{CO}}^{\text{ex}}}{F_{\text{CO}_2}^{\text{ex}}} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

$$S(\%) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{ex}} - F_{\text{CO}}^{\text{вых}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}}} \cdot 100\%, \quad (2.7)$$

где $F_{\text{CO}}^{\text{ex}}$, $F_{\text{CO}_2}^{\text{ex}}$ – скорости потоков CO (моль CO/с) и CO₂ (моль CO₂/с), соответственно; $F_{\text{CO}}^{\text{вых}}$, $F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}}$ – скорости потоков CO (моль CO/с) и CH₄ (моль CH₄/с) на выходе из реактора, соответственно.

Атомную каталитическую активность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате по отношению к CO и CO₂ (т.е. скорость образования метана из CO или CO₂ в расчете на один поверхностный атом металла), рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\text{AKA}_{\text{CO}}(\text{с}^{-1}) = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}} \cdot N_{\text{A}}}{m \cdot S_{\text{Me}} \cdot N} \quad (2.8)$$

$$\text{AKA}_{\text{CO}_2}(\text{с}^{-1}) = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}} \cdot (1 - S/100) \cdot N_{\text{A}}}{m \cdot S_{\text{Me}} \cdot N} \quad (2.9)$$

где $F_{\text{CH}_4}^{\text{вых}}$ – скорость потока CH₄ на выходе из реактора (моль CH₄/с); N_{A} – число Авогадро (моль⁻¹); m – масса катализатора (г); S – селективность по CO; S_{Me} – удельная поверхность металла (м²/г_{кат}), рассчитанная из данных по хемосорбции CO; N – число поверхностных атомов металла в расчете на $S_{\text{Me}} = 1 \text{ м}^2$.

Заметим, что $АКА_{CO}$ рассчитывали из данных, полученных при $X_{CO} < 15\%$ и $S \sim 100\%$. $АКА_{CO_2}$ в реакции избирательного метанирования CO в реформате определяли также при низкой конверсии CO_2 ($X_{CO_2} < 10\%$).

Протекание реакций раздельного метанирования оксидов углерода в модельных смесях также характеризовали конверсией оксидов углерода и атомной каталитической активностью. Для расчета X_{CO} и $АКА_{CO}$ при метанировании CO использовали уравнения 2.5 и 2.8, соответственно. $АКА_{CO_2}$ определяли из экспериментальных данных, полученных при низкой конверсии CO_2 ($X_{CO_2} < 15\%$). X_{CO_2} и $АКА_{CO_2}$ рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X_{CO_2} (\%) = \frac{F_{CO_2}^{BX} - F_{CO_2}^{BЫX}}{F_{CO_2}^{BX}} \cdot 100 \quad (2.10)$$

$$АКА_{CO_2} (c^{-1}) = \frac{F_{CH_4}^{BЫX} \cdot N_A}{m \cdot S_{Me} \cdot N} \quad (2.11)$$

где $F_{CO_2}^{BX}$ – скорость потока CO_2 (моль CO_2/c) на входе в реактор, $F_{CO_2}^{BЫX}$ и $F_{CH_4}^{BЫX}$ – скорости потока CO_2 (моль CO_2/c) и CH_4 (моль CH_4/c) на выходе из реактора, соответственно; N_A – число Авогадро (моль⁻¹); m – масса катализатора (г); S_{Me} – удельная поверхность металла (м²/г_{кат}), рассчитанная из данных по хемосорбции CO ; N – число поверхностных атомов металла в расчете на $S_{Me} = 1$ м².

Изучение кинетических параметров протекания реакции метанирования оксидов углерода проводили в модельных смесях в избытке водорода (65 об.%) при содержании CO или CO_2 0,5-2,0 об.%, He – баланс. Скорость подачи реакционных смесей в реактор составляла 29000-43000 см³·г⁻¹·ч⁻¹. Кинетические параметры реакций раздельного метанирования CO и CO_2 , а именно, наблюдаемые энергии активации (E_a), порядки реакций по CO (n_{CO}) и CO_2 (n_{CO_2}) определяли из экспериментальных данных, полученных при X_{CO} и $X_{CO_2} < 15\%$. В этом случае скорости реакций метанирования CO (W_{CO}) и CO_2 (W_{CO_2}) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$W_{CO} = \frac{F_0 \cdot [CH_4]}{m} \quad (2.12)$$

$$W_{CO_2} = \frac{F_0 \cdot [CH_4]}{m} \quad (2.13)$$

где F_0 – скорость потока реакционной смеси на входе в реактор, $[CH_4]$ – концентрация метана в реакционной смеси на выходе из реактора, m – масса катализатора.

2.2.2 Методики приготовления катализаторов

При выполнении работы были исследованы промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода. Также были приготовлены и изучены:

- Fe-, Co- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на CeO_2 ;
- Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на ZrO_2 , Al_2O_3 и $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Ni/ CeO_2 катализаторы с добавками галогенов (F, Cl, Br);
- нанесенные на фехрелевую сетку структурированные Ni/ CeO_2 катализаторы с добавками Cl.

Ниже представлены некоторые сведения о промышленных катализаторах и описаны методики приготовления вышеперечисленных каталитических систем. Отметим, что для приготовления катализаторов были использованы реактивы марки ХЧ.

2.2.2.1 Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода

В работе были изучены промышленные никелевые цементсодержащие катализаторы гидрирования оксидов углерода производства ОАО «НИАП»¹. Эти катализаторы предназначены и используются для тонкой очистки водорода от CO и CO_2 , суммарное количество которых в исходной смеси не превышает 0,5-1 об.%. Способы приготовления этих катализаторов описаны в [254, 255]. Перечень исследованных катализаторов, содержание в них никеля и удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Перечень, содержание никеля, основные компоненты носителя и удельная поверхность исследованных промышленных катализаторов метанирования оксидов углерода.

Катализатор	Внешний вид	Содержание Ni, мас. %	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Компоненты носителя
НИАП-07-02	таблетки	28,6	209	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , CA_2^*
НКМ-2А (т)	таблетки	30,6	137	AlOOH , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , CA_2^*
НКМ-4А (к)	кольцо	27,3	156	CaCO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_2^* , графит, $\text{Al}(\text{OH})_3$, бемит
НКМ-4А (т)	таблетки	27,6	178	CaCO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_2^* , графит
НКМ-2А (э1)	экструдаты, диаметр 1 мм	14,3	149	CaCO_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CA_2^* , гиббсит
НКМ-2А (э2)	экструдаты, диаметр 1,5 мм	7,7	177	AlOOH , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaCO_3 , CA_2^*

*Обозначения, принятые в химии цементов: С = CaO, А = Al_2O_3 . CA_2 – диалюминат кальция.

¹ Катализаторы для исследования были любезно предоставлены д.х.н., проф. Голосманом Е.З.

Исследованные образцы имели $S_{БЭТ} \sim 137-210 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержали никель в количестве $\sim 8-30 \text{ мас.}\%$. Остальное ($70-92 \text{ мас.}\%$): в основном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также бемит, гиббсит, карбонат кальция, алюминат кальция и графит, используемые для стабилизации структуры, улучшения прочностных характеристик и как добавки при формовании.

Для каталитических экспериментов исходные образцы катализаторов в виде таблеток, колец и экструдатов размалывали и отбирали фракцию гранул с размером $0,25-0,50 \text{ мм}$.

2.2.2.2 Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на ZrO_2

Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на ZrO_2 , готовили методом пропитки по влагоемкости. Оксид циркония получали методом осаждения из водного раствора нитрата циркониила при $\text{pH} \sim 10$. В качестве осадителя использовали 5% водный раствор аммиака, pH контролировали с помощью индикаторной бумаги. Осаждение проводили, добавляя по каплям растворы нитрата циркониила и аммиака с постоянной скоростью в стакан с водой при температуре 55°C , перемешивая раствор мешалкой со скоростью 600 об./мин . Полученный осадок фильтровали на воронке Бюхнера через фильтр красная лента и промывали несколько раз водой до удаления запаха аммиака. После фильтрования белую творожистую массу удаляли с фильтра и оставляли сушиться на воздухе 2 суток. Полученный образец прокаливали на воздухе при 500°C в течение 4 ч. В результате был получен носитель $\text{ZrO}_2(1)$ с $S_{БЭТ} = 35 \text{ м}^2/\text{г}$, который в дальнейшем использовали для приготовления $2 \text{ мас.}\% \text{ Ni/ZrO}_2$ катализаторов.

Оксид циркония, обозначенный как $\text{ZrO}_2(2)$, использовали для приготовления $10 \text{ мас.}\% \text{ Ni/ZrO}_2$ катализаторов. Его готовили аналогично $\text{ZrO}_2(1)$, с той лишь разницей, что творожистую массу на фильтре дополнительно промывали этиловым спиртом. Как известно, этот прием позволяет получать частицы осадка меньшего размера, что приводит к увеличению удельной поверхности оксида циркония после процедуры прокаливания. В итоге, для $\text{ZrO}_2(2)$ $S_{БЭТ}$ составила $100 \text{ м}^2/\text{г}$.

Порошки $\text{ZrO}_2(1)$ и $\text{ZrO}_2(2)$ пропитывали по влагоемкости растворами смеси солей никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), взятых в заданном соотношении, и сушили на воздухе в течение 2 ч при 110°C . Затем образцы восстанавливали в потоке $5 \text{ об.}\% \text{ H}_2/\text{He}$ при 400°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, смесь заменяли на He , а затем на воздух.

В результате были получены нанесенные Ni/ZrO_2 катализаторы с содержанием 2 и 10 $\text{мас.}\% \text{ Ni}$ (далее обозначены как $2\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{ZrO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{ZrO}_2$, соответственно, где x - атомное отношение Cl к ZrO_2 , рассчитанное в соответствии с процедурой приготовления). Для каталитических экспериментов полученные порошки катализаторов прессовали в таблетки, которые затем дробили и отбирали фракцию гранул с размером $0,25-0,50 \text{ мм}$. В Таблице 2.3

приведены перечень приготовленных Ni/ZrO₂ катализаторов, содержание Ni и их удельная поверхность.

Таблица 2.3 – Перечень, содержание Ni и удельная поверхность Ni/ZrO₂ катализаторов.

Катализатор	Ni*, мас. %	S _{БЭТ} , м ² /г
2Ni(Cl ₀)/ZrO ₂	1,9	35
2Ni(Cl _{0,09})/ZrO ₂	1,9	35
10Ni(Cl ₀)/ZrO ₂	9,5	86
10Ni(Cl _{0,46})/ZrO ₂	7,5	69

* согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

2.2.2.3 Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов

Эту серию катализаторов готовили методом пропитки CeO₂ по влагоемкости. Оксид церия получали разложением Ce(NO₃)₃·6H₂O на воздухе при нагревании от комнатной температуры до 400°C со скоростью 2°C/мин с последующим прокаливанием при 400°C в течение 2 ч. Данная процедура позволяла воспроизводимо получать CeO₂ с удельной поверхностью 85-100 м²/г.

CeO₂ (S_{БЭТ} = 100 м²/г) пропитывали водными растворами солей Fe(NO₃)₃·9H₂O, FeCl₃·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O и NiCl₂·6H₂O. Образцы сушили на воздухе при 110°C в течение 2 ч. Далее их восстанавливали в потоке 5 об.% H₂/He при нагревании (20°C/мин) от 25 до 400°C и выдерживали при 400°C в течение 2 ч. Затем в потоке 5 об.% H₂/He температуру снижали до комнатной, после чего смесь заменяли на He, и далее на воздух. В результате были получены катализаторы с расчетным содержанием металла 10 мас.% и 12 мас.% хлора при использовании хлоридов металлов. Катализаторы этой серии, приготовленные из нитратов металлов, далее обозначены как 10Ni/CeO₂, 10Co/CeO₂ и 10Fe/CeO₂, а из хлоридов металлов – 10Fe(Cl)/CeO₂, 10Co(Cl)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂. Перечень исследованных образцов, содержание в них металла по данным химического анализа и их общая удельная поверхность (S_{БЭТ}) приведены в Таблице 2.4. Эти характеристики были измерены при помощи методик, описанных далее в разделе 2.3 данной Главы. Для исследования каталитических свойств приготовленные порошки прессовали в таблетки, которые затем дробили и отбирали фракцию гранул с размером 0,1-0,2 мм.

Как видно из Таблицы 2.4, содержание металла (7,4–11,4 мас.%) во всех катализаторах было близко к рассчитанному значению ~10 мас.%. Удельная поверхность катализаторов 10Ni/CeO₂, 10Co/CeO₂ и 10Fe/CeO₂ (88–71 м²/г), приготовленных из нитратов металлов, с учетом нанесенного металла была близка к S_{БЭТ} исходного CeO₂ (100 м²/г). S_{БЭТ} для катализаторов 10Ni(Cl)/CeO₂, 10Co(Cl)/CeO₂ и 10Fe(Cl)/CeO₂ (56–46 м²/г), приготовленных из

хлоридов металлов, была значительно ниже, чем $S_{БЭТ}$ CeO_2 . Заметим, что эти характеристики были идентичны для катализаторов до и после реакции.

Таблица 2.4 – Катализаторы, содержание металла и удельная поверхность.

Катализаторы	Предшественник активного компонента (раствор)	Содержание Me ^a , мас. %	$S_{БЭТ}^b$, м ² /г
CeO_2	–	–	100
10Ni/ CeO_2	$Ni(NO_3)_2$	7,4	88
10Ni(Cl)/ CeO_2	$NiCl_2$	9,7	56
10Co/ CeO_2	$Co(NO_3)_2$	10,2	75
10Co(Cl)/ CeO_2	$CoCl_2$	9,6	46
10Fe/ CeO_2	$Fe(NO_3)_2$	8,4	71
10Fe(Cl)/ CeO_2	$FeCl_3$	11,4	46

^a данные атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой;

^b данные изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

2.2.2.4 Ni/ CeO_2 катализаторы с добавками галогенов (F, Cl, Br)

Была приготовлена серия катализаторов Ni/ CeO_2 с добавками галогенов (F, Cl, Br). На первой стадии синтезировали катализатор 10 мас.% Ni/ CeO_2 , на второй – вводили добавки галогенов. Катализатор Ni/ CeO_2 готовили по методике, описанной в предыдущем разделе. Порошок CeO_2 пропитывали раствором нитрата никеля с последующей сушкой на воздухе и восстановлением образца в потоке 5 об.% H_2/He . Затем порошок катализатора Ni/ CeO_2 пропитывали водными растворами NH_4F , NH_4Cl или NH_4Br , сушили на воздухе при 110°C и восстанавливали в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C. Приготовленные таким образом катализаторы далее обозначены как 10Ni(F*)/ CeO_2 , 10Ni(Cl*)/ CeO_2 и 10Ni(Br*)/ CeO_2 .

Дополнительно был приготовлен образец 10Ni/ CeO_2 (Cl*), который получали обработкой порошка CeO_2 водным раствором NH_4Cl с последующей сушкой на воздухе при 110°C и восстановлением в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C. Затем модифицированный хлором CeO_2 , обозначенный как CeO_2 (Cl*), пропитывали по влагоемкости водным раствором нитрата никеля, сушили на воздухе при 110°C и восстанавливали в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C.

Так как во всех приготовленных образцах катализаторов этой серии расчетное содержание никеля составляло ~10 мас.%, а мольное отношение галоген/Ni=2, то ожидаемое содержание фтора составляло 6 мас.%, хлора – 12 мас.%, брома – 25 мас.%.

Для дальнейшего исследования порошки катализаторов прессовали в таблетки, дробили и отбирали фракцию гранул с размером 0,1-0,2 мм.

2.2.2.5 $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторы с различным содержанием Ni и Cl

Методом пропитки по влагоемкости была приготовлена серия $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов с различным содержанием никеля и хлора. Удельная поверхность CeO_2 , приготовленного прокаливанием на воздухе нитрата церия при 400°C в течение 2 ч по описанной в разделе 2.2.2.3 данной Главы методике, составила $86\text{ м}^2/\text{г}$. Порошок носителя пропитывали по влагоемкости растворами смеси солей никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), взятых в заданных соотношениях, и сушили на воздухе в течение 2 ч при 110°C . Затем образцы восстанавливали в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, смесь заменяли на He, а затем на воздух.

В результате были получены нанесенные $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторы с содержанием 2, 10, 20, 30 и 50 мас. % Ni (далее обозначены как $2\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, $20\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, $30\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, $50\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, соответственно, где x - атомное отношение Cl к CeO_2 , рассчитанное в соответствии с процедурой приготовления).

Для использования в экспериментах приготовленные порошки катализаторов прессовали в таблетки, которые затем дробили и отбирали фракции гранул с размером 0,10-0,20 и 0,25-0,50 мм. В Таблице 2.5 приведен перечень, содержание Ni и удельная поверхность $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов.

Для выполнения сравнительных экспериментов, методом пропитки были приготовлены катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с содержанием никеля 2 мас.%. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{БЭТ}}=120\text{ м}^2/\text{г}$) был в виде сферических гранул диаметром 0,25-0,50 мм. Для приготовления $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали необходимым количеством водного раствора нитрата церия, затем сушили на воздухе при 110°C в течение 2 ч и прокаливали при 400°C в течение 2 ч. Далее носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали водным раствором хлорида никеля, сушили на воздухе в течение 2 часов при 110°C , после чего восстанавливали в потоке 5 об.% H_2/He при 400°C в течение 2 ч, охлаждали до комнатной температуры, смесь заменяли на He, а затем на воздух. Перечень, содержание Ni и удельная поверхность катализаторов сравнения приведен в Таблице 2.6.

Отметим, что $10\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$ катализатор был приготовлен пропиткой солью нитрата никеля, а $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализатор – хлоридом никеля, и поэтому по методике приготовления и, соответственно, составу они были идентичны $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторам, процедура приготовления которых была описана в разделе 2.2.2.3 данной Главы.

Таблица 2.5 – Перечень, содержание Ni и удельная поверхность $\gamma\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов.

Катализатор	Содержание Ni ^a , мас. %	$S_{\text{БЭТ}}^b$, $\text{м}^2\text{г}^{-1}$
$2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$	1,8	78
$2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	1,9	75
$10\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$	9,8	78
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,06})/\text{CeO}_2$	9,4	74
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	9,3	73
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,19})/\text{CeO}_2$	9,7	74
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,26})/\text{CeO}_2$	9,6	75
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,32})/\text{CeO}_2$	9,8	74
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$	9,8	65
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	18,4	66
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,29})/\text{CeO}_2$	18,3	67
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,51})/\text{CeO}_2$	18,8	61
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	27,8	54
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,25})/\text{CeO}_2$	27,9	56
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,50})/\text{CeO}_2$	27,1	52
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	46,1	43
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,23})/\text{CeO}_2$	44,2	41
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,47})/\text{CeO}_2$	44,7	38

^a данные атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой^b данные изотерм низкотемпературной адсорбции азота.Таблица 2.6 – Перечень, содержание Ni и удельная поверхность никельсодержащих катализаторов, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Обозначение катализатора	Состав катализатора	Содержание Ni ^a , мас. %	$S_{\text{БЭТ}}^b$, $\text{м}^2/\text{г}$
$2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2 мас. % Ni/8 мас. % $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,9	115
$2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$	2 мас. % Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1,8	120

^a данные атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой^b данные изотерм низкотемпературной адсорбции азота.

2.2.2.6 Структурированные $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторы

Структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{MCH}$ катализатор

Реакция избирательного метанирования CO является высокоэкзотермичным процессом. Для обеспечения эффективного отвода тепла из зоны реакции были приготовлены и изучены блочные структурированные катализаторы, нанесенные на металлотетчатый носитель (MCH). В качестве активного компонента был выбран $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатор (как будет далее

продемонстрировано в Главе 5, он являлся наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO). В качестве высокотеплопроводящей основы использовали плоские и гофрированные стальные сетки (сталь 12X18H10T) саржевого плетения (марка С-200 ГОСТ 3187-76), на которые наносили активный компонент, и далее изготавливали блочный структурированный катализатор. Для проведения испытаний в лабораторном реакторе, описание которого приведено в разделе 2.2.1.2 этой Главы, использовали каталитический блок с линейными размерами 25x25x8 мм (объем блока составлял $\sim 5 \text{ см}^3$), которые задавались размерами реактора (см. рисунок 2.5). Масса покрытия активного компонента $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ составляла $\sim 1,3 \text{ г}$.

На рисунке 2.7 схематично приведена структура и форма каналов блочного катализатора, состоящего из 5 плоских и 4 гофрированных сеток с нанесенным катализатором. Их последовательное чередование обеспечивало образование каналов треугольной формы (размеры каналов 3x3x5 мм).

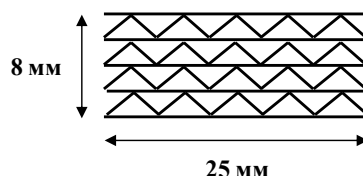


Рисунок 2.7 – Структура и форма каналов блочного катализатора (поперечное сечение).

Методика нанесения $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора на металлотетчатый носитель включала несколько стадий. Вначале металлические сетки обезжировали и отжигали при 700-750 °С до образования поверхностного оксидного слоя. Далее путем пропитки МСН насыщенным водным раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с промежуточной сушкой вначале при 110 °С и дальнейшим подъемом температуры до 300 °С со скоростью 2 °С/мин формировали слой CeO_2 . Процесс пропитки повторяли до достижения заданного привеса, после чего проводили финальное прокалывание при 400 °С в течение 2 ч.

Варьированием параметров процедуры нанесения были определены оптимальные условия образования слоя CeO_2 с хорошими адгезионными характеристиками и с минимальными потерями редкоземельного элемента. Количество нанесенного CeO_2 составляло $\sim 12 \text{ мас. \%}$. Для образца $\text{CeO}_2/\text{МСН}$ удельная поверхность была $\sim 10 \text{ м}^2/\text{г}$ (для $\text{CeO}_2 \text{ СБЭТ} \sim 85 \text{ м}^2/\text{г}$). При нанесении оксида церия на МСН в большем количестве происходило ухудшение прочностных и механических свойств покрытия: наблюдалось его отслаивание при обдуве сжатым воздухом.

Далее на $\text{CeO}_2/\text{МСН}$ по методике, использованной для приготовления $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (см. раздел 2.2.2.5 этой Главы), наносили никель.

В итоге был приготовлен катализатор, содержащий 10 мас. % никеля в расчете на CeO_2 (далее обозначен как $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{МСН}$, где 0,12 - мольное отношение Cl, вводимого в

катализатор с солью никеля, к оксиду церия). Структурированный катализатор подвергали восстановлению в потоке 5 об.% H_2/He в течение 2 ч при 400 °С.

Аналогичным способом были приготовлены 5 структурированных каталитических блоков $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{MCH}$ для испытаний в пилотном реакторе ИзбМет СО. Каждый из этих блоков содержал 5 плоских и 4 гофрированных металлических сетки (общей площадью $\sim 0,22 \text{ м}^2$) с нанесенным катализатором. Линейные геометрические размеры каталитического блока были 198x100x8 мм (объем блока составлял $\sim 160 \text{ см}^3$, общий вес $\sim 0,48 \text{ кг}$, масса нанесенного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора $\sim 58 \text{ г}$).

Приготовленные структурированные каталитические блоки подвергали восстановлению в потоке 10 об.% H_2/He в течение 3 ч при 400 °С после загрузки в реактор ИзбМет СО (см. раздел 2.2.1.3 данной Главы).

Композитный структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор

В дальнейшем, для улучшения механических свойств каталитического покрытия, наносимого на металлотетчатый носитель, методика приготовления структурированных катализаторов была модифицирована.

В качестве носителя использовали металлическую сетку из нержавеющей фехральной стали (марка стали X23Ю5Т, размер ячейки 0,5 мм, диаметр проволоки 0,25 мм, ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Сталь содержала, мас. %: Cr – 22,15, Al – 5,1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si – 1,0, остальное – Fe. Для увеличения адгезии и площади поверхности на металлическую сетку (далее обозначена как FeCrAl) наносили слой 6 мас.% $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{\text{БЭТ}} = 240 \text{ м}^2/\text{г}$) по методике, описанной в работах [358, 359]. Особенность получаемого покрытия заключалась в игольчатой структуре химически связанных с металлической подложкой кристаллов оксида алюминия. При толщине нанесенного слоя 30-50 мкм это позволяло значительно увеличить удельную поверхность структурированного носителя (далее обозначен как FCA) до $\sim 15 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме этого, за счет рыхлой игольчатой структуры достигалась высокая механическая прочность покрытия в условиях термоциклирования. Несмотря на разницу в коэффициентах термического расширения между нержавеющей сталью и оксидом алюминия, какого-либо заметного отслаивания и разрушения нанесенного слоя в ходе протекания высокотемпературных каталитических процессов не наблюдали [358].

FCA пропитывали водным раствором $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, сушили на воздухе при 110 °С и прокаливали в течение 0,5 ч при 300 °С. Эту процедуру повторяли, пока количество наносимого CeO_2 не достигало $\sim 10 \text{ мас. \%}$ относительно FCA, после чего структурированный носитель прокаливали при 400 °С в течение 2 ч. Далее, по методике, использованной для приготовления $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (см. раздел 2.2.2.5 этой Главы), наносили 10 мас.% Ni по отношению к оксиду церия. Пропитывая CeO_2/FCA водным раствором смеси никелевых солей

($\text{NiCl}_2:\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 1:4$) с последующей сушкой на воздухе при 110°C и восстановлением в потоке 5 об.% H_2/He в течение 2 ч при 400°C , был получен композитный структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор.

Исследование механической прочности получаемых покрытий проводили посредством воздействия ультразвука. Для этого образцы помещали в ультразвуковую ванну WiseClean WUC-A02H (Daihan Scientific Co) с дистиллированной водой и проводили обработку в течение 30 мин. Затем образцы сушили при 120°C в течение 1 ч. Потерю массы образца (ΔW) определяли по формуле:

$$\Delta W(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_1} * 100, \quad (2.14)$$

где W_1 – масса исходного образца, а W_2 – масса образца после обработки ультразвуком.

Было обнаружено, что после воздействия ультразвука в течение 30 мин на помещенные в воду структурированные катализаторы ΔW составляла $\sim 0,04\%$.

2.3 Физико-химические методы исследования катализаторов

Содержание компонентов в катализаторах ИзбОк СО и ИзбМет СО определяли при помощи методов атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС) на приборе Optima (Perkin-Elmer). Методика включала несколько стадий: перевод твердых образцов катализаторов в раствор; разбавление полученных растворов до концентраций, требуемых для спектрометрического анализа; фотометрические измерения с использованием калибровочных графиков. Погрешность определения содержания металлов составляла 0,1 абс.%.

Определение содержания хлора в никель-цериевых катализаторах проводили при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре Z-8000 (Hitachi) по методике, описанной в [360]. Образцы катализаторов растворяли в смеси HNO_3 и H_2SO_4 , затем добавляли раствор AgNO_3 в азотной кислоте и ждали формирования осадка AgCl . По калибровочному графику, используя ААС, определяли содержание Ag^+ в растворе после образования осадка AgCl , и из этих данных рассчитывали массовую долю хлора в катализаторах.

Удельную поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), объем пор ($V_{\text{пор}}$) и распределение пор по размерам для катализаторов и носителей определяли по полным изотермам низкотемпературной адсорбции азота при -196°C . Изотермы адсорбции получали на приборе ASAP-2400 (Micromeritics). Текстульные характеристики рассчитывали, пользуясь моделью непересекающихся цилиндрических пор. Относительная ошибка определения $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ составляла 5 – 10 %.

Для катализатора 5Cu/CeO₂ объем пор и распределение пор по размерам (как мезо-, так и макропор) дополнительно исследовали методом ртутной порометрии на приборе AutoPore IV 9500 (Micromeritics).

Сравнительное исследование носителя и оксидных медно-цериевых катализаторов, приготовленных по методу Пекини, проводили методом рентгенофазового анализа (РФА), анализируя дифракционные картины, полученные на приборе HZG-4C (излучение CuK α с $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Дифрактограммы регистрировали в интервале углов 2θ от 20 до 120° с шагом $0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке 10 с . Для качественного определения фазового состава образцов использовали картотеки JCPDS-ICDD и ICSD-WWW. Размеры области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) рассчитывали по уширению дифракционных пиков фиксируемых фаз. При этом учитывали инструментальное уширение, которое фиксировали по дифрактограмме международного стандарта – корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Количественный фазовый состав образцов определяли методом полнопрофильного анализа дифракционных картин (ППА) с использованием программного пакета FullProf 2000.

Прецизионное исследование порошков CeO₂, 10Cu-CeO₂ образцов проводили на высокоразрешающем дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific), оснащенном трубкой с медным анодом ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) и энергодисперсионным полупроводниковым детектором, позволяющим не использовать фильтры и монохроматор. Измерения проводили сканированием в интервале углов $10\text{-}75^\circ$ с шагом $0,1^\circ$ (по 2θ) и временем накопления в точке 20 сек . Качественный фазовый анализ образцов был определен с использованием базы данных ICDD PDF-2. Субструктурные характеристики фаз ($D_{\text{ОКР}}$; $\Delta d/d$ - величины микроискажений кристаллической решетки) определяли из уширения дифракционных пиков фиксируемых фаз. Разделение эффектов уширения пиков за счет дисперсности и микроискажений решетки фазы CeO₂ выполняли по линиям (200), (400) и (111), (222) методом аппроксимации, описанном в [361]. При этом учитывали инструментальное уширение, зафиксированное по дифракционной картине стандарта - корунда $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SRM-676). Полнопрофильный анализ (ППА) дифракционных картин проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета X'Pert HighScore Plus. Экспериментальные рентгенографические данные для расчета функций распределения атомных пар были получены на станции «Прецизионной дифрактометрии и аномального рассеяния» в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ, ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Эксперименты были проведены с использованием излучения с $\lambda=0,75\text{\AA}$ в интервале углов $3\text{-}135^\circ$ (по 2θ).

Исследование методом РФА пропиточных оксидных медно-цериевых катализаторов избирательного окисления СО (как в виде гранул, так и каталитического покрытия, нанесенного на стенки микроканального реактора), а также Ni-, Co-, Fe-содержащих катализаторов

избирательного метанирования CO проводили, анализируя дифракционные картины, полученные на приборе D-8 Advance (Bruker), используя излучение $\text{CuK}\alpha$ с $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ и графитовый монохроматор. Съёмку проводили с фокусировкой по Брэггу-Брентано. В зависимости от состава исследуемых образцов дифрактограммы регистрировали в интервале углов 2θ от 10° до 90° с шагом $0,02\text{--}0,05^\circ$ и временем накопления в каждой точке от 1 до 3 с (детектор LynxEye). Размеры области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) определяли по уширению дифракционных пиков, при этом учитывали инструментальное уширение дифракционных линий, которое фиксировали по дифракционной картине от международного стандарта – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SRM 1976). Количественную обработку дифрактограмм проводили с использованием программных пакетов PowderCell 2.4, TOPAS v4.2, X'Pert HighScore Plus, FullProf 2000. Для качественного определения фазового состава образцов использовали картотеки JCPDS-ICDD. Количество окристаллизованных фаз было определено в ходе полнопрофильного анализа дифракционных картин методом Ритвельда. Погрешность определения размера ОКР составляла около 10%.

Исследование биметаллических катализаторов методом РФА проводили, анализируя дифракционные картины, полученные на приборе ДРОН-SEIFERT-RM4 (Буревестник), используя излучение $\text{CuK}\alpha$ с $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ и графитовый монохроматор. Съёмку проводили с фокусировкой по Брэггу-Брентано с применением детектора LynxEye (Bruker). Дифрактограммы восстановленных образцов Au-Cu катализаторов регистрировали в диапазоне углов 2θ от 20° до 120° с шагом $0,1^\circ$ и временем накопления в каждой точке 10 с и в диапазоне углов 2θ от 5° до 60° с шагом $0,03^\circ$ и временем накопления в каждой точке 10 с для невосстановленного образца $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3/\text{CeO}_2$. Дифрактограммы нанесенных на носители двойных комплексных солей, биметаллических Pt-M ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$) катализаторов регистрировали в интервале $2\theta = 5\text{--}100^\circ$, с шагом $0,05^\circ$ по 2θ и временем накопления в точке 3 с. Размеры области когерентного рассеяния ($D_{\text{ОКР}}$) определяли по уширению дифракционных пиков, учитывая инструментальное уширение линий, которое регистрировали по дифракционной картине от международного стандарта – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SRM 1976). Погрешность определения размера ОКР составила $\sim 10\%$. Для обработки данных использовали программы PowderCell 2.4 и WINFIT 1.2.1, которые позволяли проводить расчет фазового состава, параметров решетки и размера кристаллитов. Базу данных PCPDFWin 1.30 использовали для сравнения. Состав биметаллических фаз определяли из параметров решетки с использованием калибровочных кривых для Au-Cu биметаллических фаз и твердых растворов $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) [354, 355]. Ошибка определения состава биметаллических фаз не превышала 3 отн. %.

Термические свойства приготовленных образцов исследовали на приборе STA 409 PC Luxx (NETZSCH), используя в качестве стандарта порошок Al_2O_3 . Эксперименты выполняли в

открытом алюминиевом тигле в потоке гелия при скорости нагрева 5 – 15 °С/мин. Анализ получаемых данных проводили с использованием программы NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1.

Поверхность и средний размер частиц металлов в нанесенных катализаторах ИзбМет СО определяли методом импульсной адсорбции СО. Образец помещали в реактор, в котором восстанавливали катализатор в токе H₂ при 350°С в течение 30 мин. Затем снижали температуру до 20°С и импульсами подавали заданное количество монооксида углерода, отслеживая момент его появления на выходе из реактора. Из этих данных определяли количество адсорбированного СО. Предполагая, что на один поверхностный атом металла адсорбируется одна молекула СО [362], размер нанесенных металлических частиц (D_{Me}) рассчитывали по уравнению:

$$D_{Me}(\text{нм}) = \frac{6 \cdot 10^8 \cdot m_{\text{кат}} \cdot X_{Me}}{\rho_{Me} \cdot \alpha \cdot N_A \cdot N_{CO} \cdot 100\%} \quad (2.15)$$

где $m_{\text{кат}}$ – масса катализатора (г), X_{Me} – массовая доля металла в образце (%), ρ_{Me} – плотность металла (кг/м³), α – средняя эффективная площадка атома металла на поверхности (м²), N_A – число Авогадро (моль⁻¹), N_{CO} – количество поглощенного СО (моль).

Отметим, что носитель CeO₂ не поглощал СО при 20°С, поэтому поглощение монооксида углерода на нанесенных катализаторах происходило только за счет хемосорбции СО на металле. Ошибка определения дисперсности составляла 10%. Из данных хемосорбции СО рассчитывали удельную поверхность нанесенного металла (S_{Me}) по уравнению:

$$S_{Me}(\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}) = \frac{6 \cdot 10^6 \cdot X_{Me}}{\rho_{Me} \cdot D_{Me} \cdot 100\%} \quad (2.16)$$

где X_{Me} – массовая доля металла в образце (%), ρ_{Me} – плотность металла (кг/м³), D_{Me} – размер металлической частицы по данным хемосорбции СО (м).

Исследования катализаторов ИзбОк СО и ИзбМет СО методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 фирмы JEOL (разрешающая способность по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ). Изображения анализировали методом Фурье-преобразования. Электронный микроскоп был оснащен спектрометром EDAX Co, позволяющим получать спектры характеристического рентгеновского излучения элементов (EDX – energy-dispersive X-ray analysis) с разрешением по энергиям 130 эВ и локальностью до 10 нм. Для проведения анализа образцы катализаторов подвергали ультразвуковому диспергированию, наносили на стандартные медные сетки и помещали в держатель. Для

исследования структурированных катализаторов слой активного компонента механически отделяли от поверхности фехральной сетки.

Данные о распределении нанесенных частиц и химический состав поверхности катализаторов были получены методом сканирующей электронной микроскопии в режиме темного поля на больших углах (HAADF–STEM) и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Эксперименты проводили на электронном микроскопе JEM-2200 FC (JEOL), оснащенном HAADF – детектором для получения микрофотографий и EDX-анализатором для локального химического анализа и картирования.

Морфологию и микроструктуру поверхности структурированных катализаторов исследовали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460 LV (JEOL). Микроснимки получали в режиме вторичных электронов при увеличении до 1000 крат. Химический состав поверхности определяли при помощи энерго-дисперсионного микроанализа (EDX) с использованием приставки INCAEnergy-350 (Oxford Instruments).

Состав и состояние поверхности некоторых катализаторов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры снимали на спектрометре Kratos ES300 с использованием излучения $MgK\alpha$ ($h\nu=1253.6$ эВ) или $AlK\alpha$ ($h\nu=1486.6$ эВ). Внутреннюю калибровку спектров проводили по линии $C1s$ ($E_{св} = 284.8$ эВ) или по линии $Ce3d_{5/2}$ ($E_{св} = 916.7$ эВ) для образцов, в которых в качестве носителя использовали SeO_2 . Отметим, что большинство исследуемых свежеприготовленных образцов катализаторов, а также образцов после проведения реакции переносили из реактора в спектрометр через воздух.

Для определения химического состава поверхности проводили регистрацию обзорных спектров в диапазоне энергий связи 0–1200 эВ, с шагом по энергии 1 эВ и энергией пропускания анализатора $HV=50, 65$ или 100 эВ. Для определения валентного состояния элементов регистрировали прецизионные спектры их основных фотоэлектронных уровней с шагом по энергии 0,1 эВ и энергией пропускания анализатора $HV=25$ эВ. Химический состав поверхности определяли по интегральным площадям отдельных линий или их компонент с учётом атомных факторов чувствительности [363]. Прецизионный анализ спектров, разложение линий на индивидуальные компоненты и расчет площадей пиков проводили с использованием коммерческого программного обеспечения WinCalc, либо оригинального программного обеспечения XPSCalc, которое ранее было использовано при обработке данных, полученных на различных образцах [364–366]. Разложение на компоненты производили с аппроксимацией пиков суммой функций Лоренца и Гаусса (или Дониаха-Шуныча) с вычетом фона по Ширли. Перед процедурой разложения экспериментально полученные спектры сглаживали с помощью Фурье-фильтра. Различия между сглаженной и экспериментальной кривыми были незначительными, среднеквадратичное отклонение не превышало 1%.

Для структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора запись спектров была проведена после предварительного восстановления. Для этого фотоэлектронный спектрометр KRATOS ES300 был дополнительно оснащен камерой подготовки образцов. Металлическая сетка с нанесенным слоем катализатора была приварена с краев к сборке из танталовой фольги (Рисунок 2.8), позволяющей проводить резистивный нагрев в среде различных реакционных газов. Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары, приваренной к танталовой фольге под сеткой с образцом. Перед регистрацией фотоэлектронных спектров образец нагревали до 300°C в среде водорода (при давлении 667 Па) в течение 2 ч.



Рисунок 2.8 – Танталовая сборка с приваренным образцом структурированного катализатора.

Природу поверхностных соединений на катализаторах при протекании реакции раздельного метанирования CO и CO_2 исследовали методом ИК спектроскопии *in situ*. Спектры регистрировали на приборе IRAffinity-1 (Shimadzu) с разрешением 4 см^{-1} , спектры усредняли по 64 сканам. В экспериментах использовали проточную ячейку High Temperature Cell (Harrick), оснащенную окнами из KBr , позволяющую проводить нагрев исследуемого образца до $\sim 400^\circ\text{C}$. Образцы катализаторов прессовали без связующего в диски диаметром 13 мм и массой 25 мг. Перед проведением экспериментов катализаторы восстанавливали в токе H_2/He при 350°C около 1 ч. Затем смесь заменяли на гелий, снижали температуру до 225 или 250°C и регистрировали фоновые спектры. Далее подавали реакционную смесь, содержащую, об. %: 1 CO , 65 H_2 , He -баланс или 1 CO_2 , 65 H_2 , He -баланс, и записывали спектры при протекании реакции. Скорость подачи реакционной смеси была равна $168\text{ л}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}^{-1}$, конверсия оксидов углерода не превышала 30%. Спектры снимали с интервалом 2–3 мин в течение ~ 30 мин до прекращения изменений. После вычитания фоновых спектров и спектров от CO или CO_2 в газовой фазе получали итоговые спектры.

Глава 3 Избирательное окисление СО в реформате на гранулированных катализаторах

В разделе 3.1 этой Главы приведены результаты исследования серии оксидных медно-цериевых катализаторов, впервые приготовленных методом полимерного предшественника (методом Пекини), в реакции избирательного окисления СО в реформате, сопоставлены их каталитические свойства с образцами, приготовленными методом пропитки. На основании исследования оксидных медно-цериевых катализаторов физико-химическими методами обсуждаются особенности формирования их структуры и активных центров под воздействием реакционной среды.

Раздел 3.2 Главы посвящен новому способу приготовления биметаллических катализаторов, основанному на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. На примере Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) содержащих образцов, демонстрируются преимущества предложенного метода синтеза биметаллических катализаторов с заданной структурой активного компонента. С учетом данных, полученных при помощи физико-химических методов, обсуждается влияние носителя, состава биметаллических частиц на протекание реакции избирательного окисления СО в реформате.

Основные результаты, рассмотренные в этой Главе, опубликованы в работах [351, 367–373]. По результатам исследований получены патенты РФ [138, 374–377].

3.1 Оксидные медно-цериевые катализаторы

3.1.1 Катализаторы, приготовленные методом Пекини

Как было показано в разделе 1.2 Главы 1, всестороннему изучению медно-цериевых оксидных катализаторов в реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях уделяется большое внимание. Во многих работах было исследовано влияние метода приготовления и содержания меди в катализаторе на его каталитические свойства. Были использованы методы соосаждения [103, 175, 378–384], наосаждения [131], пропитки [101, 102, 107, 170, 171, 189, 384, 385], золь-гель метод [72, 178, 193, 383], метод, основанный на разложении смеси солей нитратов меди и церия в присутствии мочевины [99, 167, 384], хелатный метод [381, 386], метод синтеза катализатора обработкой раствора смеси солей меди и церия лимонной кислотой в обычных условиях [163, 166, 381] и гидротермальном режиме [163, 384]. Обобщая полученные данные, можно утверждать, что наилучшими каталитическими характеристиками обладали системы, содержащие 5 мас.% Cu в катализаторе. В этом случае, по мнению большинства исследователей, медь преимущественно находится в дисперсном

состоянии в виде кластеров на поверхности носителя, что обеспечивает высокую активность и селективность катализаторов. Введение дополнительного количества меди приводит к агломерации частиц и появлению крупных, в несколько десятков нанометров, частиц оксида меди, которые в реакционной среде восстанавливаются до металлической меди.

Одним из методов синтеза катализаторов, позволяющим добиваться высокой дисперсности и равномерного распределения компонентов в образце, является метод полимерного предшественника (метод Пекини), использованный впервые для синтеза оксидной керамики для радиоэлектроники [387] и позднее получивший достаточно широкое распространение для синтеза керамических и каталитических материалов. Были все основания надеяться, что применение этого метода позволит увеличить дисперсность оксидных медно-цериевых катализаторов по сравнению с катализаторами, приготовленными, например, методами соосаждения и пропитки [69, 101, 102]. Методом полимерного предшественника был проведен синтез серии оксидных медно-цериевых катализаторов, исследованы их каталитические свойства в реакции избирательного окисления СО в реформате и выполнен анализ состояния компонентов в образцах комплексом физико-химических методов. Подробное описание метода синтеза приведено в разделе 2.1.2.1 Главы 2.

3.1.1.1 Каталитические свойства

Эксперименты проводили в газовой смеси состава, об. %: 1 СО, 1,5 O₂, 65 Н₂, 10 Н₂O, 20 СО₂, Не – баланс при скорости потока 57600 см³·г⁻¹·ч⁻¹. В качестве примера на Рисунке 3.1 представлены конверсии СО, O₂ и селективности S_{СО} в зависимости от температуры в реакции ИзбОк СО в реформате для носителя CeO₂ и катализаторов 1Cu-CeO₂, 5Cu-CeO₂, 10Cu-CeO₂, 15Cu-CeO₂, 20Cu-CeO₂. Для облегчения визуального сопоставления, данные по X_{СО}, X_{O₂} и S_{СО} для катализатора 10Cu-CeO₂, представленные на Рисунке 3.1а,в,д, были продублированы на Рисунке 3.1 б,г,е. Видно, что с увеличением температуры конверсия СО для всех образцов сначала увеличивалась, а затем уменьшалась. Максимальные значения X_{СО} достигали 58% при 420 °С для CeO₂, 95% при 265 °С на катализаторе 1Cu-CeO₂, 99 % при 210°С на катализаторе 5Cu-CeO₂, 99 % при 195 °С на катализаторе 10Cu-CeO₂, 98 % при 185°С на катализаторе 15Cu-CeO₂ и 96% при 200 °С на катализаторе 20Cu-CeO₂. Конверсия кислорода с увеличением температуры возрастала и достигала 100 % при T ≥ 420 °С на CeO₂, при T ≥ 270°С на катализаторе 1Cu-CeO₂, при T ≥ 215 °С на катализаторе 5Cu-CeO₂, при T ≥ 195°С на катализаторе 10Cu-CeO₂, при T ≥ 195 °С на катализаторе 15Cu-CeO₂ и при T ≥ 205°С на катализаторе 20Cu-CeO₂. Для оксидных медно-цериевых катализаторов до температуры ~190°С наблюдалась высокая селективность. Она постепенно снижалась с ~90 до 60%, затем быстро

падала до 33 % при достижении максимальных значений конверсии CO и O₂. Дальнейшее увеличение температуры приводило к снижению конверсии CO с одновременным уменьшением селективности. Селективность у CeO₂ была значительно ниже, чем у оксидных медно-цериевых катализаторов и постепенно уменьшалась с 45 до 20% с повышением температуры.

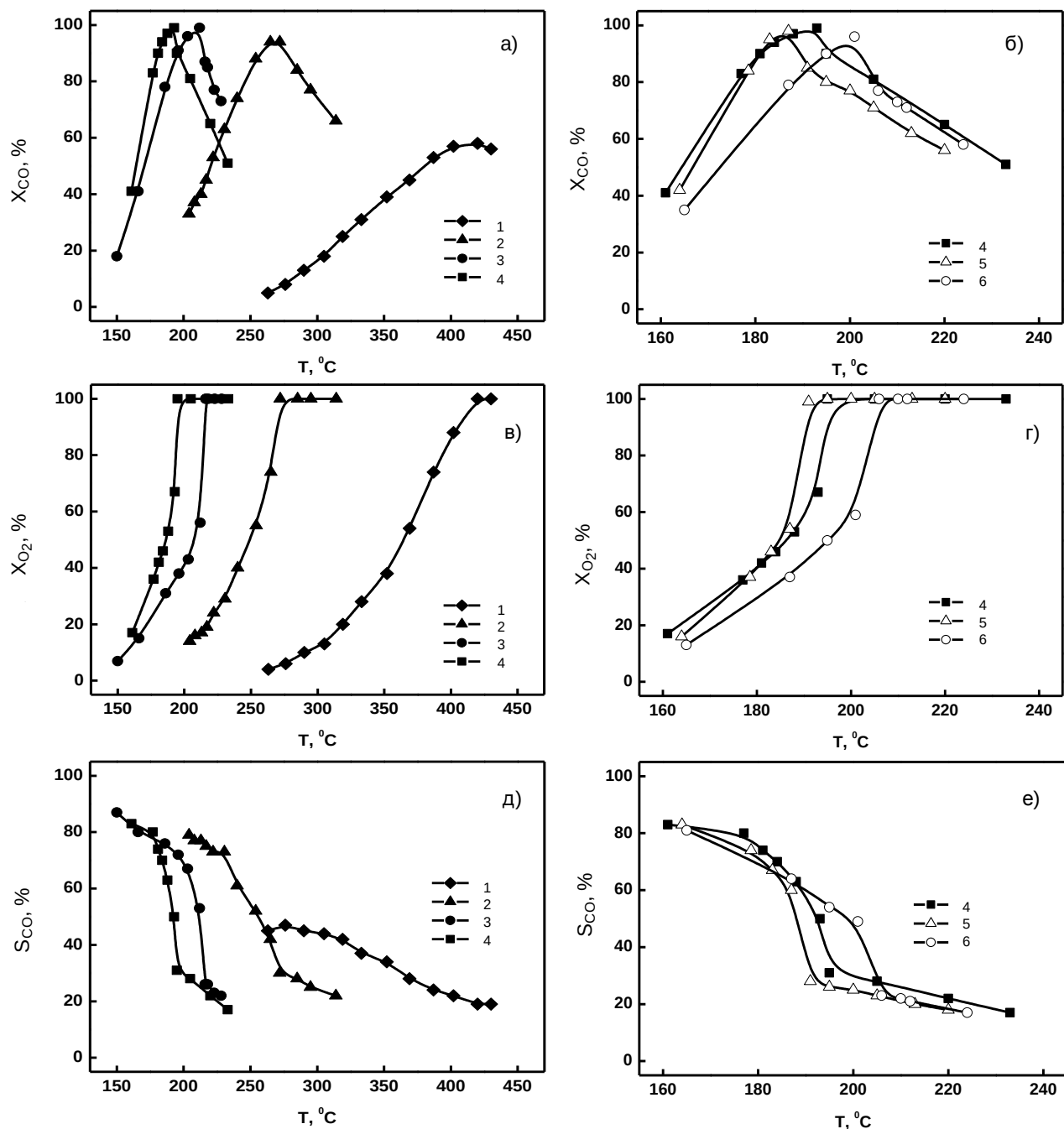


Рисунок 3.1 – Температурные зависимости конверсии CO (а,б), конверсии O₂ (в,г) и селективности (д,е) при протекании реакции избирательного окисления CO в реформате на CeO₂ (1), 1Cu-CeO₂ (2), 5Cu-CeO₂ (3) и 10Cu-CeO₂ (4), 15Cu-CeO₂ (5) и 20Cu-CeO₂ (6) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 1,5 O₂, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He - баланс. Скорость потока: 57600 см³·г⁻¹·ч⁻¹.

Наблюдаемые температурные зависимости X_{CO} , X_{O_2} и S_{CO} полностью совпадали с таковыми, полученными в последующих экспериментах как при снижении температуры, так и при ее увеличении. Таким образом, каталитические характеристики образцов с течением времени не изменялись.

Как видно из Рисунка 3.1, наиболее активными оказались $10Cu-CeO_2$ и $15Cu-CeO_2$ катализаторы. До температуры $185^\circ C$ значения конверсий CO и O_2 , а также селективности для этих систем практически совпадали, и были наибольшими среди исследованных образцов. Однако при более высокой температуре катализатор $15Cu-CeO_2$ обладал меньшей селективностью, чем $10Cu-CeO_2$, что приводило к более низкой конверсии CO при 100 % конверсии O_2 . Катализатор $5Cu-CeO_2$ был несколько менее активным, чем $15Cu-CeO_2$, однако более селективным, обеспечивая более высокую максимальную конверсию CO .

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что, с одной стороны, диоксид церия не является инертным материалом в отношении реакции избирательного окисления CO в реформате. С другой стороны, даже присутствие небольшого количества меди (катализатор $1Cu-CeO_2$) приводило к существенному увеличению активности и селективности. Сопоставляя данные по активности и селективности полученных катализаторов, можно заключить, что оптимальными каталитическими свойствами обладали катализаторы $5Cu-CeO_2$ и $10Cu-CeO_2$, обеспечивавшие наибольшую конверсию CO . Катализатор $15Cu-CeO_2$ при активности, близкой к $10Cu-CeO_2$ образцу, уступал ему по селективности. Аналогичные результаты были получены нами ранее для образцов, приготовленных методом соосаждения и пропитки [69, 101, 102]. Для сравнения на Рисунке 3.2 сопоставлены температурные зависимости конверсии CO и селективности для катализатора $10Cu/CeO_2$, приготовленного методом пропитки согласно процедуре, описанной в [101], и катализатора $10Cu-CeO_2$, приготовленного методом Пекини.

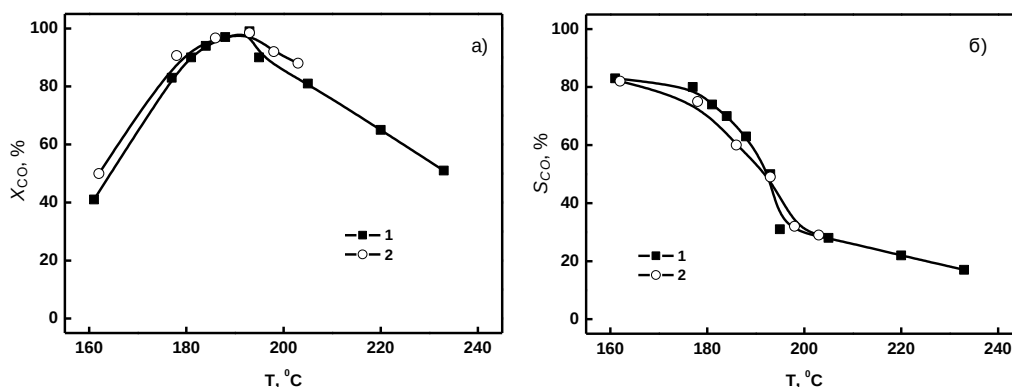


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости конверсии CO (а) и селективности (б) при протекании избирательного окисления CO в реформате на $10Cu-CeO_2$ (1) и $10Cu/CeO_2$ (2) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO , 1,5 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He - баланс. Скорость потока: $57600\text{ см}^3\text{ г}^{-1}\text{ ч}^{-1}$.

Видно, что значения как X_{CO} , так и S_{CO} для обоих катализаторов были близки. Таким образом, каталитические свойства катализатора, приготовленного методом Пекини, аналогичны каталитическим свойствам пропиточного катализатора.

3.1.1.2 Физико-химические свойства

На Рисунке 3.3а представлены дифракционные картины для носителя CeO_2 и катализаторов $1Cu-CeO_2$, $5Cu-CeO_2$, $10Cu-CeO_2$, $15Cu-CeO_2$, $20Cu-CeO_2$ до проведения реакции. Видно, что фаза оксида меди CuO фиксировалась только в катализаторах с содержанием меди более 10 мас.%. Из данных количественного фазового анализа, приведенных в Таблице 3.1, следует, что в катализаторах, содержавших от 10 до 16,5 мас.% меди, только часть меди находилась в виде фазы CuO ($D_{CuO} \sim 170 \text{ \AA}$), ~9 мас. % меди в этих образцах методом РФА не фиксировалась. Для идентификации возможных ультрадисперсных соединений меди и более детального изучения особенностей структуры CeO_2 был использован анализ функции распределения атомных пар (межатомных расстояний). Изучение ближнего порядка атомов в материалах дает широкие возможности для детектирования ультрадисперсных фаз, определения размеров областей атомарного упорядочения и выявления особенностей или дефектов локальной структуры. Выполненный детальный анализ показал, что в оксидных медно-цериевых образцах, полученных методом Пекини, медь преимущественно входит в структуру диоксида церия с образованием твердого раствора типа замещения $Cu_xCe_{1-x}O_y$. Детальный анализ ближнего порядка атомов исключил наличие высокодисперсных индивидуальных соединений меди, которые могут не детектироваться методом РФА.

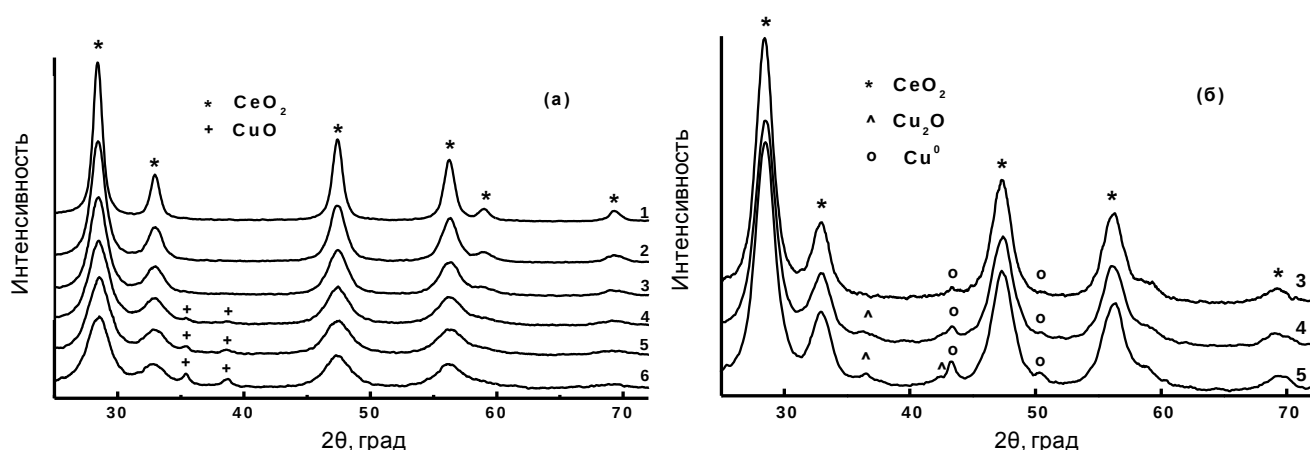


Рисунок 3.3 – Дифрактограммы CeO_2 (1) и $1Cu-CeO_2$ (2), $5Cu-CeO_2$ (3), $10Cu-CeO_2$ (4), $15Cu-CeO_2$ (5) и $20Cu-CeO_2$ (6) катализаторов до (а) и после (б) реакции ИзбОк CO .

Таблица 3.1 – Характеристики оксидных медно-цериевых катализаторов

Образец		Содержание меди, мас.%		$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Структурные и субструктурные характеристики CeO ₂				Медьсодержащие фазы**		
		по данным хим. анализа	по данным РФА		D , Å	$\Delta d/d$	B_{Ce}^* , Å ⁻²	Занятость позиций кислорода	CuO	Cu	Cu ₂ O
CeO ₂		0		27	115	0,001	0,0	1,00			
1Cu-CeO ₂	до реакции	0,95	н.о.***	66	75	0,002	0,22	1,00	-	-	-
5Cu-CeO ₂	до реакции	4,85	н.о.***	69	60	0,003	0,30	0,98	-	-	-
	после реакции		~2,5	35	60	0,003	0,24	1,0	-	+	-
10Cu-CeO ₂	до реакции	10,0	~1,2	76	50	0,004	0,43	0,94	+	-	-
	после реакции		5,8	42	50	0,003	0,39	1,0	-	+	+
15Cu-CeO ₂	до реакции	13,6	3,2	61	50	0,004	0,46	0,93	+	-	-
	после реакции		7,8	22	50	0,002	0,39	0,98	-	+	+
20Cu-CeO ₂	до реакции	16,5	7,2	55	45	0,004	0,62	0,90	+	-	-

* B_{Ce} – изотропный температурный фактор атомов церия;

** «+» означает присутствие, а «-» – отсутствие данной фазы;

***н.о. – не определялось.

Из Таблицы 3.1 также видно, что увеличение содержания меди в катализаторах приводило к изменению структурных параметров диоксида церия, определенных методом полнопрофильного анализа (ППА) дифракционных картин. Во-первых, наблюдалось уменьшение занятости позиций кислорода в структуре (рост числа вакансий), что обусловлено вхождением ионов меди, имеющих меньшую степень окисления, в структуру диоксида церия. Во-вторых, наблюдался рост значений В-фактора, что свидетельствовало об увеличении разупорядочения кристаллической решетки CeO_2 . На растущее разупорядочение указывали и изменения субструктурных характеристик носителя: с увеличением содержания меди в катализаторах уменьшался размер ОКР оксида церия (D_{CeO_2}) и увеличивались величины микроискажений его кристаллической решетки ($\Delta d/d$). Кроме того, процесс формирования частиц катализатора происходил из органического геля с равномерным распределением катионов меди и церия, как это имеет место в методе Пекини, что и затрудняло образование хорошо окристаллизованной фазы оксида церия. У всех исходных образцов (CeO_2 , 1Cu-CeO_2 , 5Cu-CeO_2 , 10Cu-CeO_2 , 15Cu-CeO_2 и 20Cu-CeO_2) фиксировали параметр ячейки фазы CeO_2 , увеличенный на $0,009 \pm 0,001 \text{ \AA}$ по сравнению со стандартным значением ($a=5,411 \text{ \AA}$, JCPDS # 34-0394).

В катализаторах после реакции параметр ячейки фазы CeO_2 увеличивался до значения $5,425 \text{ \AA}$. В данном случае изменения этого параметра были вызваны совокупностью нескольких факторов. Это изменение состава - вхождение в структуру CeO_2 ионов меди с разной степенью окисления, имеющих меньший ионный радиус; изменение дефектности - образование вакансий по кислороду; влияние размерного эффекта [388] – изменение, связанное с малым размером кристаллитов. В целом, наблюдаемые результаты хорошо согласовывались с изменением удельной поверхности катализаторов. Как видно из Таблицы 3.1, с увеличением количества меди удельная поверхность возрастала с 27 для CeO_2 до $76 \text{ м}^2/\text{г}$ для 10Cu-CeO_2 . Снижение $S_{\text{БЭТ}}$ для 15Cu-CeO_2 и 20Cu-CeO_2 , несмотря на снижение размера ОКР оксида церия, наиболее вероятно, связано с ростом количества крупных частиц оксида меди и блокированием ими пор катализатора.

На Рисунке 3.3б представлены дифракционные картины катализаторов 5Cu-CeO_2 , 10Cu-CeO_2 и 15Cu-CeO_2 после воздействия реакционной среды. Рассмотрение субструктурных и структурных параметров фазы CeO_2 в составе этих катализаторов (Таблица 3.1) показало, что после проведения реакции происходило уменьшение числа кислородных вакансий и уменьшение разупорядоченности структуры оксида церия, проявлявшееся в снижении величин микроискажений и значений В-фактора. По-видимому, эти изменения связаны с тем, что под воздействием реакционной среды часть

ионов меди выходила из структуры диоксида церия и восстанавливалась с образованием крупных частиц фазы металлической меди ($D \sim 160 \text{ \AA}$) и фазы оксида Cu_2O с ($D \sim 60 \text{ \AA}$). Так как размер ОКР оксида церия в процессе реакции не изменялся, то наблюдаемое уменьшение удельной поверхности катализаторов после реакции в первую очередь связано с образованием большого количества крупных частиц меди и блокировкой пор носителя. Тем не менее, несмотря на происходящую значительную агломерацию меди, часть меди в катализаторах после реакции ($\sim 3\text{-}6 \text{ мас. \%}$) методом РФА не обнаруживалась. Это говорит в пользу того, что после воздействия реакционной среды эта медь либо оставалась в структуре оксида церия, либо находилась в виде высокодисперсных соединений, прочно связанных с поверхностью носителя. Учитывая тот факт, что активность катализаторов 5Cu-CeO_2 , 10Cu-CeO_2 и 15Cu-CeO_2 была близка, весьма вероятно, что, как и в медно-цериевых катализаторах, приготовленных другими методами, именно эта высокодисперсная медь на поверхности оксида церия ответственна за протекание реакции избирательного окисления СО в реформате.

Несмотря на то, что методом Пекини удавалось исходно получить более равномерное распределение меди в катализаторе в виде твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$, чем, например, методом соосаждения или пропитки [69, 101, 102], под воздействием реакционной среды только определенная часть меди оставалась в высокодисперсном состоянии, остальная медь агломерировалась в крупные частицы. Так как каталитические характеристики образцов с течением времени не изменялись и совпадали в циклах последовательного подъема и спуска температуры, можно предположить, что агломерация под воздействием реакционной среды происходила уже при низкой температуре. В основе данного предположения лежат экспериментальные результаты, полученные ранее в работах [69, 102], где при помощи ИКС *in situ* было показано, что восстановление меди в медно-цериевых катализаторах, приготовленных методами соосаждения и пропитки, протекало уже при комнатной температуре.

Таким образом, можно констатировать, что реакционная среда оказывала решающее действие на окончательное формирование катализатора и его активных центров, поэтому каталитические свойства оксидных медно-цериевых катализаторов, приготовленных различными методами, но содержащих одинаковое количество меди, оказывались близки.

3.1.2 Катализаторы, приготовленные методом пропитки

Как было показано выше, использование метода Пекини для приготовления оксидных медно-цериевых систем в конечном итоге не дает каких-либо ключевых

преимуществ в их каталитических характеристиках по сравнению с катализаторами, приготовленными более простыми методами, например, методом пропитки. Поэтому в этом разделе приведены физико-химические и каталитические характеристики оксидных медно-цериевых катализаторов, содержащих 5 и 10 мас.% меди ($5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$), с целью выбора катализатора, подходящего для использования в качестве покрытия в микроканальных реакторах.

Методика приготовления катализаторов была максимально приближена к методике приготовления пленок Cu/CeO_2 катализаторов, нанесенных на поверхность микроканалов (см. Главу 2, раздел 2.1.2.1). Это давало все основания полагать, что характеристики гранул и пленок Cu/CeO_2 катализаторов должны быть близки.

3.1.2.1 Физико-химические характеристики

В Таблице 3.2 приведено содержание меди по данным химического анализа и РФА, общая удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) и фазовый состав катализаторов. Эти характеристики были получены при помощи методов, описанных в Главе 2, раздел 2.3. Видно, что содержание меди в образцах по данным химического анализа было близко к расчетным значениям, каких-либо значимых изменений величины $S_{\text{БЭТ}}$ исходных катализаторов, катализаторов после проведения реакции ИзбОк СО и $S_{\text{БЭТ}}$ носителя не наблюдали.

Таблица 3.2 – Физико-химические характеристики CeO_2 и пропиточных $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторов

Образец		Содержание меди, мас.%		$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Медьсодержащие фазы*		
		хим. анализ	данные РФА		CuO	Cu	Cu ₂ O
CeO_2				85			
$5\text{Cu}/\text{CeO}_2$	до реакции	5,0	~1	80	+	–	–
	после реакции		~1	77	–	+	–
$10\text{Cu}/\text{CeO}_2$	до реакции	9,7	7,5	78	+	–	–
	после реакции		7	76	–	+	–

* “+” означает присутствие, “–” – отсутствие фазы.

На Рисунке 3.4 представлены дифрактограммы носителя CeO_2 и катализаторов $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$ до и после проведения реакции. Количество детектируемой фазы оксида меди CuO ($D_{\text{CuO}} \approx 40$ нм) в катализаторах $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$ до проведения реакции составляло не более 1 мас.% и ~7,5 мас.% (в пересчете на медь), соответственно, т.е. ~3 – 4 мас.% меди методом РФА не фиксировалось. Для катализаторов после реакции

наблюдались аналогичные отличия, с той лишь разницей, что CuO восстанавливался до крупных частиц Cu (ОКР ~ 60 нм). Это находилось в полном согласии с более ранними результатами исследований [69, 101, 102].

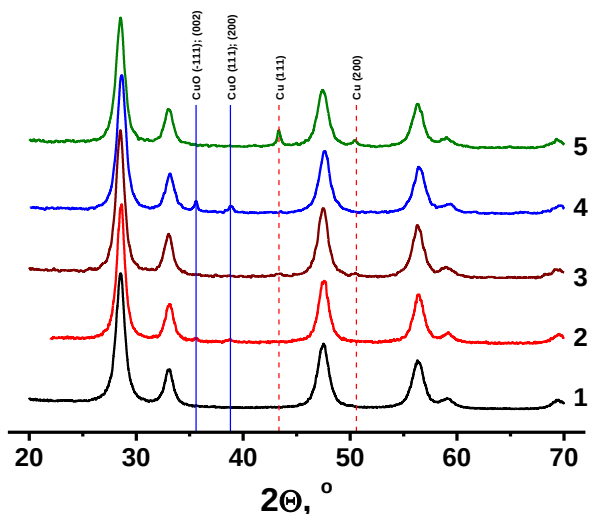


Рисунок 3.4 – Дифрактограммы носителя CeO_2 (1), $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора до (2) и после (3) реакции, $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора до (4) и после (5) реакции.

Таким образом, 3 – 4 мас.% меди, находящейся в дисперсном состоянии, наиболее вероятно, и отвечает за протекание реакции избирательного окисления CO в реформате [98, 99, 102, 163, 164].

Более ранние попытки исследования оксидных медно-цериевых катализаторов методом ПЭМ ВР терпели неудачу [102]. Большинство получаемых микрофотографий катализаторов были однородными, высокодисперсную медь невозможно было отличить от оксида церия, детектировались лишь крупные (~ 100 нм) частицы меди или ее оксида. Этот факт уже неоднократно отмечался в литературе [102, 389], и обусловлен низкой контрастностью меди на фоне оксида церия, так как атомы меди значительно легче атомов церия. Тем не менее работы, направленные на визуальную идентификацию высокодисперсных частиц меди, были продолжены. В конечном итоге затраченные усилия были вознаграждены. На Рисунке 3.5 приведены микрофотографии носителя CeO_2 и катализатора $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ до и после реакции ИзбОк CO . Видно, что носитель (Рисунки 3.5 а-в) и катализатор (Рисунки 3.5 г-з) состоял из мелких частиц оксида церия размером ~ 10 нм (что согласуется с данными РФА), поверхность которых в основном представлена гранями (111), но встречались также и другие грани, например, (200), (220). Эти частицы формировали агломераты микронного размера. На Рисунках 3.5 д,е было зафиксировано присутствие мелкой частицы оксида меди CuO размером ~ 1 нм на грани (200) CeO_2 , которая под воздействием электронного пучка начинала сдвигаться и впоследствии вообще исчезала из области наблюдения.

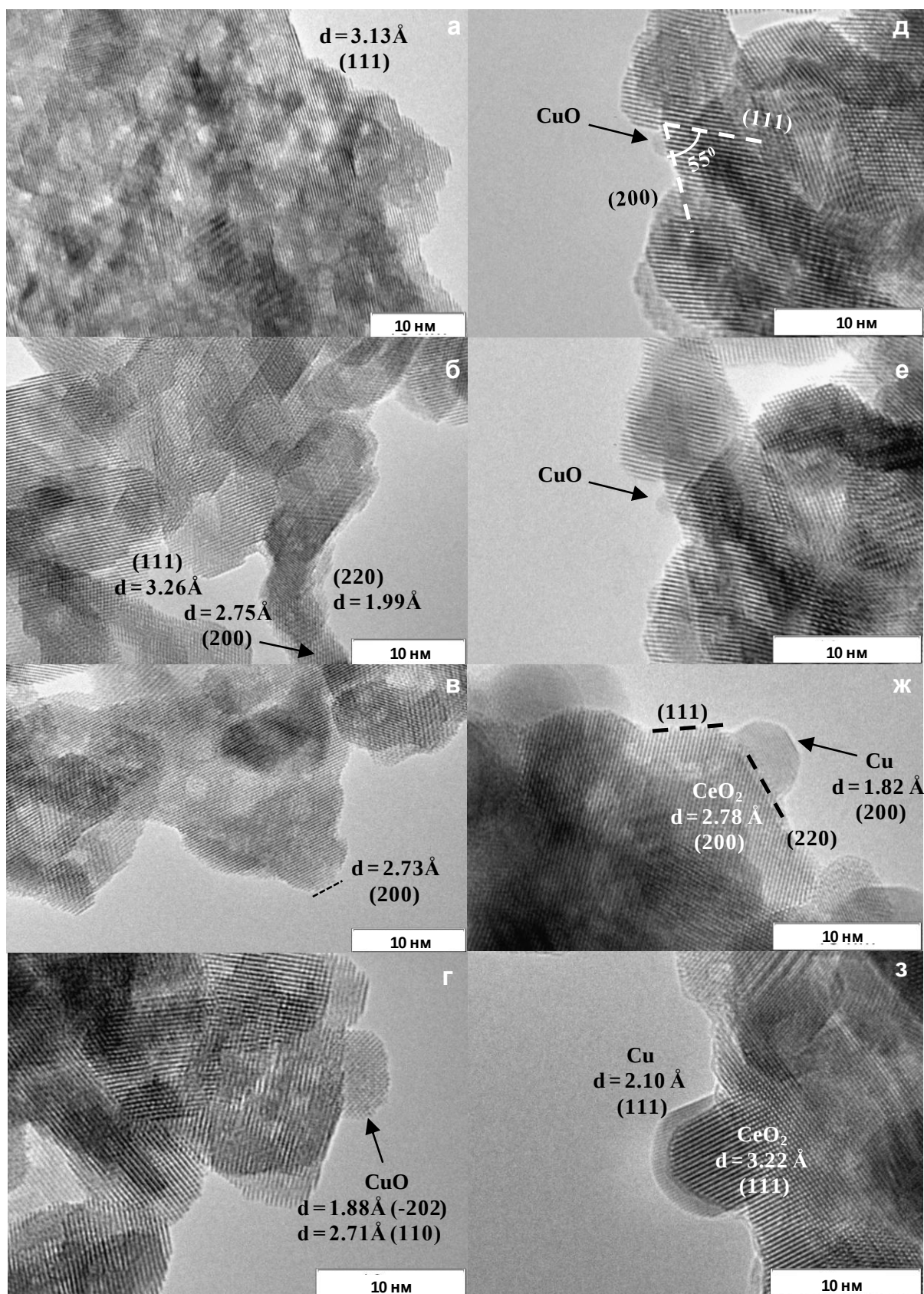


Рисунок 3.5 – Микрофотографии носителя CeO_2 (а-в), $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора до (г-е) и после (ж,з) реакции избирательного окисления CO в реформате.

На Рисунке 3.5 г также зафиксирована более крупная частица оксида меди размером 5-7 нм. На Рисунках 3.5 ж,з в катализаторе после реакции видны частицы металлической меди, размер которых составлял около 5 нм, одна из этих частиц была расположена на грани (220) CeO_2 . Заметим, что идентификация фаз меди проводилась путем Фурье-обработки соответствующих областей изображений (Фурье-дифрактограммы не приведены).

Попытка идентификации фазового состава активного компонента в $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе была предпринята с использованием метода радиального распределения электронной плотности (РРЭП) [390]. Сравнение модельных кривых РРЭП для индивидуальных фаз CuO , Cu^0 , Cu_2O и разностной кривой РРЭП между экспериментальными кривыми $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора до реакции и носителя CeO_2 (Рисунок 3.6а) выявили присутствие пиков, соответствующих межатомным расстояниям в структуре CuO до $r \sim 6 \text{ \AA}$. Так как более дальние расстояния четко не проявлялись, это свидетельствовало, по мнению авторов [390], о формировании на поверхности носителя оксидных кластеров меди, имеющих разупорядоченную структуру по сравнению с окристаллизованной фазой CuO . Анализ кривых РРЭП также выявил формирование вакансий в кислородной подрешетке CeO_2 при нанесении на него меди, вследствие встраивания катионов меди с меньшей степенью окисления в поверхностные слои носителя.

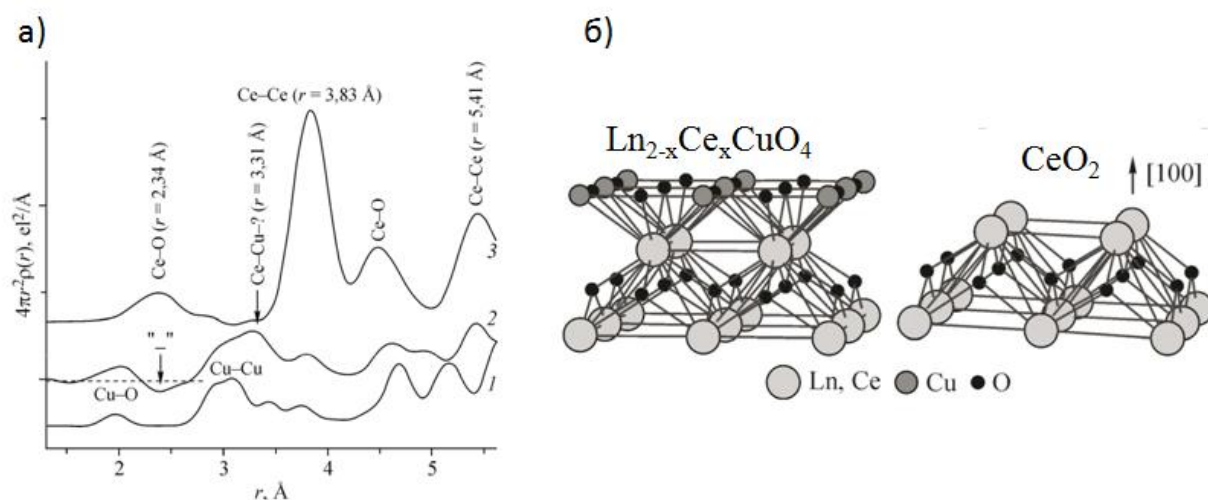


Рисунок 3.6 – Разностная кривая РРЭП $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора (1) в сравнении с кривой CeO_2 (2) и модельной кривой оксида CuO (3) (а); фрагменты структур $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ и CeO_2 (б). Рисунок заимствован из [390].

Наличие максимума $r \sim 3,3 \text{ \AA}$ (см. Рисунок 3.6а) в разностной кривой РРЭП, не характерного для структур CeO_2 , CuO , Cu_2O и Cu^0 , было объяснено возникновением дополнительного расстояния между катионами меди и церия при расположении оксидных

кластеров меди на поверхности носителя. Так как растворимость ионов меди Cu^{2+} в структуре CeO_2 весьма ограничена, и поэтому в базах структурных данных нет сведений о смешанных оксидах $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$, были использованы данные о структуре стабильных композитных соединений состава $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (где Ln: Pr, Nd, Sm, Gd), представляющих собой слой ионов меди и кислорода, чередующийся со слоем ионов кислорода с ионами редкоземельных элементов, статистически распределенных по кристаллографическим позициям (Рисунок 3.6.б). Сопоставление расстояний между ионами меди и редкоземельными элементами позволил авторам [390] высказать предположение, что связь кластеров оксида меди с поверхностью носителя в $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе может осуществляться через меднокислородный слой, закрепленный на плоскости (100) CeO_2 в местах расположения ионов Ce^{3+} , по аналогии с расположением меднокислородных слоев в структуре смешанных соединений $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Среди кристаллографических плоскостей диоксида церия вероятность нахождения ионов Ce^{3+} больше именно на плоскости (100), а оксид меди проявляет значительно более высокую каталитическую активность в реакции окисления CO, находясь на этой плоскости, чем на плоскостях (111) [391, 392]. Наличие катионов Ce^{3+} на поверхности носителя CeO_2 и пропиточных Cu/CeO_2 катализаторах было ранее зафиксировано методом РФЭС [69, 101, 102].

Приведенные на Рисунке 3.5 фотографии – одни из немногих, где удалось детектировать присутствие высокодисперсных частиц меди и оксида меди, поэтому данные о размерах частиц и природе граней CeO_2 , на которых они расположены, не имели статистического подтверждения. Как и в более ранних исследованиях методом ПЭМ ВР, большинство полученных микрофотографий $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора были однородными, в которых медь было невозможно отличить от оксида церия. Тем не менее данные ПЭМ ВР хорошо согласуются с результатами работ [390–392] и в целом подтверждают устоявшееся в литературе предположение о том, что активным компонентом катализатора являются высокодисперсные формы меди. В условиях ИзбОк CO под воздействием реакционной среды эти высокодисперсные соединения меди восстанавливаются.

3.1.2.2 Каталитические свойства

$5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторы были исследованы в реакции избирательного окисления CO в реформате. Исследования проводили в смеси состава, об. %: 1,5 CO, 2,3 O_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 и He-баланс; при скорости потока $57\,600\text{ см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$. Перед экспериментами катализаторы выдерживали в течение 1 ч в реакционной среде при

200 °С, их каталитические характеристики были стабильными, по крайней мере, в течение 20 ч.

На Рисунке 3.7 представлены зависимости конверсии СО (а), O_2 (б) и селективности (в) от температуры реакции избирательного окисления СО в реформате на $5Cu/CeO_2$ и $10Cu/CeO_2$ катализаторах. Видно, что каталитические характеристики были близки, наблюдаемые температурные зависимости типичны для Cu/CeO_2 катализаторов (см. Главу 1, раздел 1.2). S_{CO} и X_{O_2} уменьшались с увеличением температуры, X_{CO} вначале увеличивалась, достигала максимума, а затем уменьшалась. Уменьшение X_{CO} при повышенных температурах было связано с ускорением реакции окисления водорода.

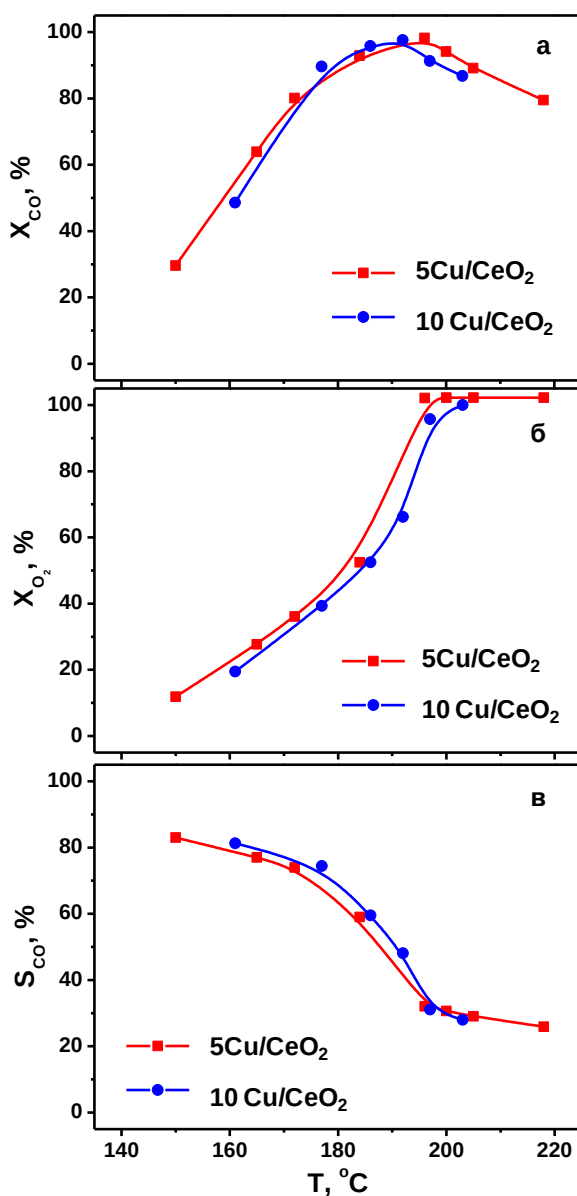


Рисунок 3.7 – Зависимости конверсии СО (а), селективности (б) и конверсии кислорода (в) от температуры на $5Cu/CeO_2$ и $10Cu/CeO_2$ катализаторах при протекании избирательного окисления СО в реформате. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 СО, 2,3 O_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 , Не-баланс. Скорость потока: $57\ 600\ cm^3\ g^{-1}\ ч^{-1}$.

Реакция обратной паровой конверсии СО в этих условиях не протекала, что было подтверждено в модельном эксперименте в смеси состава, об. %: 10 H₂O, 20 СО₂, 60 Н₂ и Не-баланс. Образование СО детектировали лишь при температурах больше 250 °С.

Как уже обсуждалось в предыдущем разделе данной Главы, близкая активность и селективность Cu/CeO₂ катализаторов с различным содержанием меди и, более того, приготовленных различными методами, связано с тем, что окончательное формирование активных центров происходит под воздействием реакционной среды и большинство каталитических систем в итоге содержат одинаковое количество меди в дисперсном состоянии, ответственной за протекание реакции [98, 99, 102, 163, 164]. Поэтому для последующих исследований избирательного окисления СО в микроканальных реакторах (см. далее Главу 4) был выбран катализатор 5Cu/CeO₂. Согласно результатам исследования физико-химическими методами, практически вся нанесенная медь в нем находилась в высокодисперсном состоянии, и он был весьма эффективен в ИзбОк СО.

3.2 Нанесенные биметаллические катализаторы

Как уже обсуждалось в разделе 1.2 Главы 1 на примере Au-Cu, Pt-Co, Pt-Cu и других катализаторов избирательного окисления СО, при приготовлении биметаллических нанесенных систем важно обеспечить правильное взаимное расположение атомов двух металлов. Для понимания фундаментальных причин получаемого синергетического эффекта необходимо селективно синтезировать нанесенные биметаллические наночастицы со строго заданной структурой: твердый раствор, интерметаллид, структура "ядро-оболочка", "металл + оксид" и другие. Методы, основанные на применении достижений коллоидной химии и летучих биметаллических кластеров, активно развиваются. Они позволяют контролировать множество параметров синтеза и зачастую действительно добиваться селективного получения заданных структур. Однако такие методики в большинстве случаев довольно экзотичны, часто характеризуются большим количеством стадий, сложностью синтеза и высокой стоимостью получаемых образцов, и в конечном итоге оказываются малопригодными для синтеза коммерчески востребованных катализаторов. Поэтому развитие альтернативных методов приготовления биметаллических систем с контролируемым химическим составом и структурой является актуальной задачей.

Для получения биметаллических катализаторов впервые был предложен способ [138], основанный на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. Двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов (так принято

называть соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла) обладают рядом преимуществ в качестве предшественников металлических наночастиц:

- металлы-комплексобразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при термическом разложении ДКС твердые растворы и интерметаллиды;
- стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся полиметаллической фазы;
- возможно регулирование фазового состава и морфологии наночастиц сплавов путем вариации условий разложения ДКС – температуры и атмосферы (окислительной, восстановительной или инертной);
- подходы современной химии комплексных соединений позволяют синтезировать широкий круг двойных комплексных солей переходных металлов, практически не ограничивая состав получаемых катализаторов.

Синтез нанесенных биметаллических систем с использованием двойных комплексных солей можно проводить несколькими вариантами: осаждением ДКС путем последовательной пропитки носителя водными растворами, содержащими катионные и анионные комплексные соли; пропиткой носителя водным раствором растворимой ДКС; пропиткой носителя органическим раствором, содержащим двойные комплексные соли в готовом виде.

Впоследствии преимущества предложенного способа синтеза биметаллических катализаторов [138] с заданной структурой активного компонента были неоднократно продемонстрированы на примере различных систем: массивных и нанесенных на графитоподобный углеродный материал Сибунит и Al_2O_3 частиц Co-Pt [91], массивных и нанесенных на ZrO_2 частиц Rh-Co [139, 143], массивных частиц Pd-Au [140, 141], нанесенных Pd-Rh/ Al_2O_3 [142] и Pd-Au/ Al_2O_3 [144] катализаторов.

Далее будет показано, что подход, основанный на разложении ДКС в порах носителей, может быть эффективно использован и для получения нанесенных биметаллических Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) катализаторов.

3.2.1 Нанесенные биметаллические Au-Cu катализаторы

Au-содержащие катализаторы обычно получают методом "нанесения-осаждения" из хлорсодержащих предшественников [105, 106, 127], что требует тщательной отмывки от

остаточных ионов хлора. Чтобы избежать этой процедуры, для синтеза биметаллических Au-Cu катализаторов с использованием ДКС была выбрана нитратная соль этилендиамина золота (III) $[\text{Au}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_3$ ($\text{en} = \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) в качестве соединения-предшественника комплексного катиона золота и аммонийная соль оксалатного комплекса меди $((\text{NH}_4)_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в качестве соединения-предшественника комплексного аниона меди. Было показано [351], что при смешении растворов этих соединений происходит образование осадка малорастворимой двойной комплексной соли $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ее термолиз в инертной и восстановительной атмосфере приводил к образованию наночастиц твердого раствора $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ в полном соответствии со стехиометрией соли. Разложение ДКС в инертной атмосфере протекало в две стадии: удаление воды при 50 – 170 °С и восстановление металлов катионной и анионной частей при 170 – 200 °С.

В итоге выбор $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ в качестве соединения-предшественника для получения нанесенных биметаллических Au-Cu наночастиц был обусловлен следующими факторами:

- низкой растворимостью этого соединения в воде, что позволяет получать частицы ДКС внутри пор носителя при двукратной последовательной пропитке солями золота и меди;
- образованием наночастиц твердого раствора $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ при термолизе ДКС при низкой температуре ~200 °С в инертной и восстановительной атмосферах;
- отсутствием ионов хлора в составе соединений-предшественников.

Детальное описание процедуры приготовления нанесенных на оксиды церия, алюминия, кремния Au-Cu катализаторов приведено в разделе 2.1.2.3 Главы 2. Для подтверждения образования частиц ДКС на поверхности носителей методом РФА были изучены высушенные, но не восстановленные образцы катализаторов. В качестве примера, на Рисунке 3.8 сопоставлены дифрактограммы невосстановленного образца $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3/\text{CeO}_2$ и порошка соли $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Видно, что на дифрактограмме $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3/\text{CeO}_2$ присутствовали рефлексы носителя CeO_2 и серия рефлексов при малых углах, относящихся к $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Средний размер частиц ДКС, оцененный по самому интенсивному пику, составлял 40 нм. Это служило подтверждением образования частиц ДКС на поверхности CeO_2 .

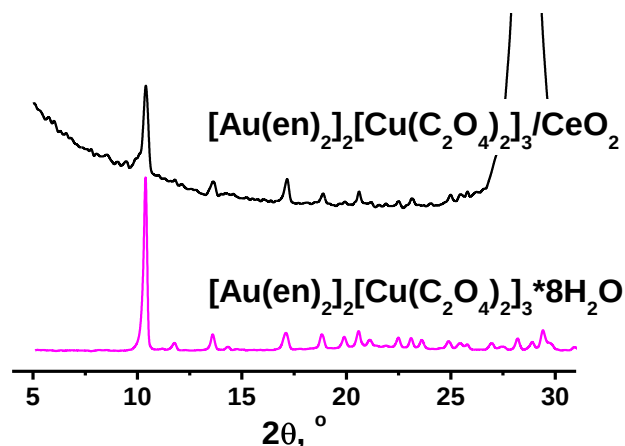


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы невосстановленного AuCu/CeO₂ катализатора и порошка ДКС $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

3.2.1.1 Физико-химические характеристики

В Таблице 3.3 приведено содержание Cu и Au в биметаллических Au-Cu катализаторах, нанесенных на SiO₂, γ -Al₂O₃ и CeO₂, и приготовленных для сравнения монометаллических Au и Cu катализаторах, нанесенных на CeO₂. Видно, что для монометаллических 3,37Au/CeO₂, 1,63Cu/CeO₂ и биметаллического 5AuCu/CeO₂ катализаторов заданное (по условиям приготовления) и по данным химического анализа содержание Au и Cu практически совпадали. Для биметаллического 5AuCu/SiO₂ катализатора содержание Au и Cu согласно химическому анализу было меньше, чем заданное. Вместе с тем реальное и заданное мольное соотношение Au/Cu совпадали. Это можно объяснить тем, что в ходе приготовления катализатора носитель SiO₂ поглотил меньший объем раствора солей меди и золота, чем было изначально рассчитано. Для катализатора 5AuCu/Al₂O₃ реальное и заданное содержание Au совпадали, в то время как реальное содержание Cu было ниже расчетного. В результате, по данным химического анализа, мольное отношение Au/Cu превышало заданное значение. Это, вероятно, также было обусловлено тем, что в ходе приготовления катализатора носитель γ -Al₂O₃ поглощал меньший объем раствора соли меди, чем было рассчитано.

В Таблице 3.3 приведены текстурные характеристики катализаторов и носителей: удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$) и объем пор ($V_{\text{пор}}$). Видно, что $S_{\text{БЭТ}}$ и $V_{\text{пор}}$ катализаторов были близки к соответствующим значениям для носителей. Это вполне закономерно, учитывая, что содержание металлов было низким и не превышало 5 мас. %.

Таблица 3.3 – Химический состав, текстурные и структурные характеристики носителей и катализаторов.

Образец	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор.} , см ³ /г	Содержание, мас. %				Мольное отношение Au/Cu			Состав металлической фазы**	D ^{**} , нм
			Au		Cu						
			хим. анализ	заданное	хим. анализ	заданное	хим. анализ	заданное	поверхность*		
5AuCu/SiO ₂	197	0,81	2,8	3,37	1,3	1,63	0,69	0,67	0,16	Au _{0,4} Cu _{0,6}	12
5AuCu/Al ₂ O ₃	265	0,57	3,3	3,37	1,2	1,63	0,87	0,67	0,20 —	Au _{0,6} Cu _{0,4} Cu	3,5 —
5AuCu/CeO ₂	85	0,22	3,4	3,37	1,6	1,63	0,67	0,67	0,10	Au _{0,4} Cu _{0,6}	8
3,37Au/CeO ₂	93	0,22	3,4	3,37	—	—	—	—	—	Au	4,5
1,63Cu/CeO ₂	95	0,22	—	—	1,5	1,63	—	—	—	Cu Cu (дисперсная)	35 —
SiO ₂	206	0,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—
γ-Al ₂ O ₃	290	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CeO ₂	100	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*Данные РФЭС

**Данные РФА

Дифрактограммы, полученные в ходе исследования носителей SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализаторов $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$, $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом РФА, представлены на Рисунке 3.9а. Результаты их анализа, а именно: размер ОКР (D) и состав нанесенных Au-Cu частиц, приведены в Таблице 3.3. В $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$ катализаторе частицы ($D = 12$ нм) представляли собой твердый раствор состава $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ (мольное отношение $\text{Au}/\text{Cu} = 0,67$), что совпадало с заданным стехиометрией ДКС составом и с данными химического анализа. В $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе частицы твердого раствора ($D = 3,5$ нм) имели состав $\text{Au}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$. Эти биметаллические частицы были значительно обогащены Au и характеризовались мольным отношением $\text{Au}/\text{Cu} = 1,5$, что существенно больше, чем следует из стехиометрии ДКС и химического анализа. По-видимому, в ходе приготовления катализатора из-за сильной адсорбции комплексных ионов меди $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2$ на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ некоторая их часть не участвовала далее в образовании ДКС, что и могло приводить к обогащению биметаллических частиц Au. Данное предположение подтверждалось наличием низкоинтенсивных пиков меди при $2\theta = 43,4$ и $50,6^\circ$ на дифрактограмме $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

На Рисунке 3.9б представлены дифрактограммы CeO_2 и $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$, $3,37\text{Au}/\text{CeO}_2$ и $1,63\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторов до реакции. Видно, что дифрактограммы катализаторов содержали пики, соответствующие оксиду церия ($2\theta = 33,2$ и $47,5^\circ$), металлической меди ($2\theta = 43,4^\circ$) для $1,63\text{Cu}/\text{CeO}_2$, металлического золота ($2\theta = 38,3$ и $44,1^\circ$) для $3,37\text{Au}/\text{CeO}_2$ и твердого раствора Au-Cu ($2\theta = 40,7^\circ$) для $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$. Результаты анализа этих дифрактограмм (размер ОКР и состав биметаллических фаз) приведены в Таблице 3.3.

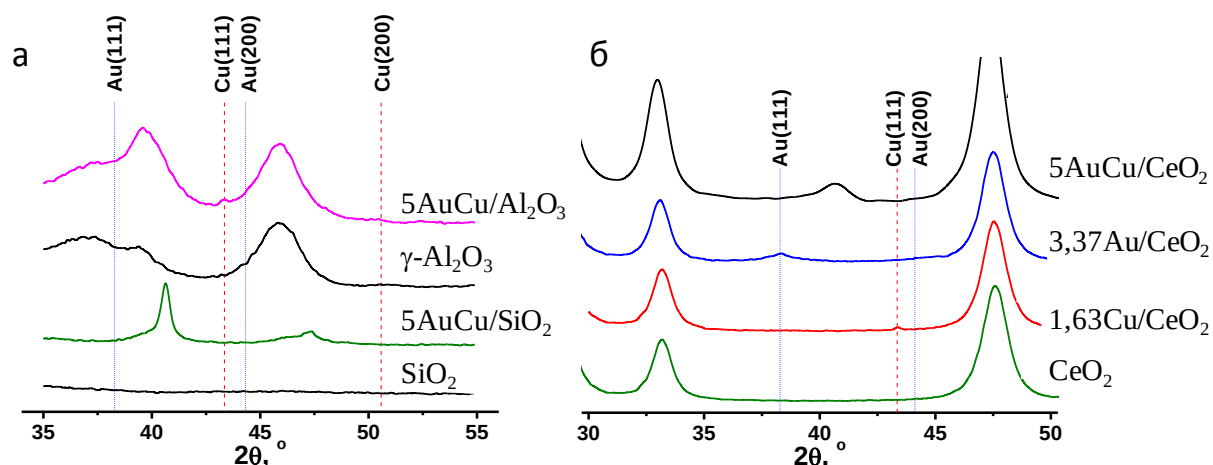


Рисунок 3.9 – Дифрактограммы носителей SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , биметаллических $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$, $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$ и монометаллических $3,37\text{Au}/\text{CeO}_2$ и $1,63\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторов.

Для биметаллического $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$ катализатора частицы твердого раствора ($D = 8$ нм) имели состав $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$, что совпадало с составом, заданным стехиометрией ДКС, и с данными химического анализа. Для монометаллических катализаторов $1,63\text{Cu}/\text{CeO}_2$ и $3,37\text{Au}/\text{CeO}_2$ наблюдались частицы Au^0 ($D = 4,5$ нм) и Cu^0 ($D = 35$ нм), соответственно.

Согласно данным РФА содержание золота в $3,37\text{Au/CeO}_2$, золота и меди в 5AuCu/CeO_2 катализаторах было близко к результатам химического анализа. Вместе с тем для $1,63\text{Cu/CeO}_2$ образца содержание меди по данным РФА было меньше фактического количества, определенного по химическому анализу. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе данной Главы, этот факт для Cu/CeO_2 систем наблюдался многими исследователями и свидетельствовал о наличии меди в дисперсном состоянии, которое методом РФА не детектировалось.

Размер частиц твердого раствора $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ ($D = 8$ нм) в 5AuCu/CeO_2 катализаторе был значительно меньше размера частиц $[\text{Au(en)}_2]_2[\text{Cu(C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($D = 40$ нм) в невосстановленном образце. Это означает, что при разложении частиц ДКС в восстановительной среде происходит их диспергирование с образованием частиц твердого раствора на поверхности носителя. Аналогичные результаты ранее были получены при медленном восстановлении ДКС $[\text{Pd(NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$, приводившем к формированию частиц твердого раствора Au-Pd [141].

Исследования 5AuCu/CeO_2 и $5\text{AuCu/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов методом ПЭМ ВР неплохо согласовывались с данными РФА. На микрофотографии 5AuCu/CeO_2 катализатора (Рисунок 3.10а,б) наблюдались металлические частицы размером 5 – 10 нм. Оценка межплоскостных расстояний в этих частицах свидетельствовала об образовании биметаллических наночастиц, состав которых изменялся в интервале от $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ (Рисунок 3.10а) до $\text{Au}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ (Рисунок 3.10б, на котором видна частица твердого раствора размером ~ 8 нм). Удлиненная частица, наблюдаемая на Рисунке 3.10а, была интерпретирована как интерметаллид состава Au_2Cu_3 (острые углы между кристаллографическими плоскостями составляли 60°), образовавшийся в результате упорядочения твердого раствора $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$.

В $5\text{AuCu/Al}_2\text{O}_3$ катализаторе (Рисунок 3.10 в,г) удалось идентифицировать наночастицы Au-Cu твердого раствора размером 10 – 15 нм, что было примерно в 3 раза больше, чем диаметр частиц $D_{\text{ОКР}}$, определенный исходя из ОКР (см. Таблицу 3.3). Состав этих частиц, определенный по межплоскостным расстояниям, соответствовал твердому раствору $\text{Au}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$, что согласовывалось с данными РФА.

Состав поверхности биметаллических катализаторов и валентное состояние Au и Cu были исследованы методом РФЭС. На Рисунке 3.11а, б приведены РФЭ-спектры $\text{Au}4f$ и $\text{Cu}2p$ для 5AuCu/CeO_2 , 5AuCu/SiO_2 и $5\text{AuCu/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов. В спектрах $\text{Au}4f$ для всех катализаторов наблюдался дублет с $E_{\text{св}}(\text{Au}4f) = 84$ и $87,6$ эВ. Согласно справочным данным [363] это соответствовало металлическому золоту. РФЭ спектры $\text{Cu}2p$ содержали пик с энергией связи $932,6$ эВ, что соответствовало металлической меди [393].

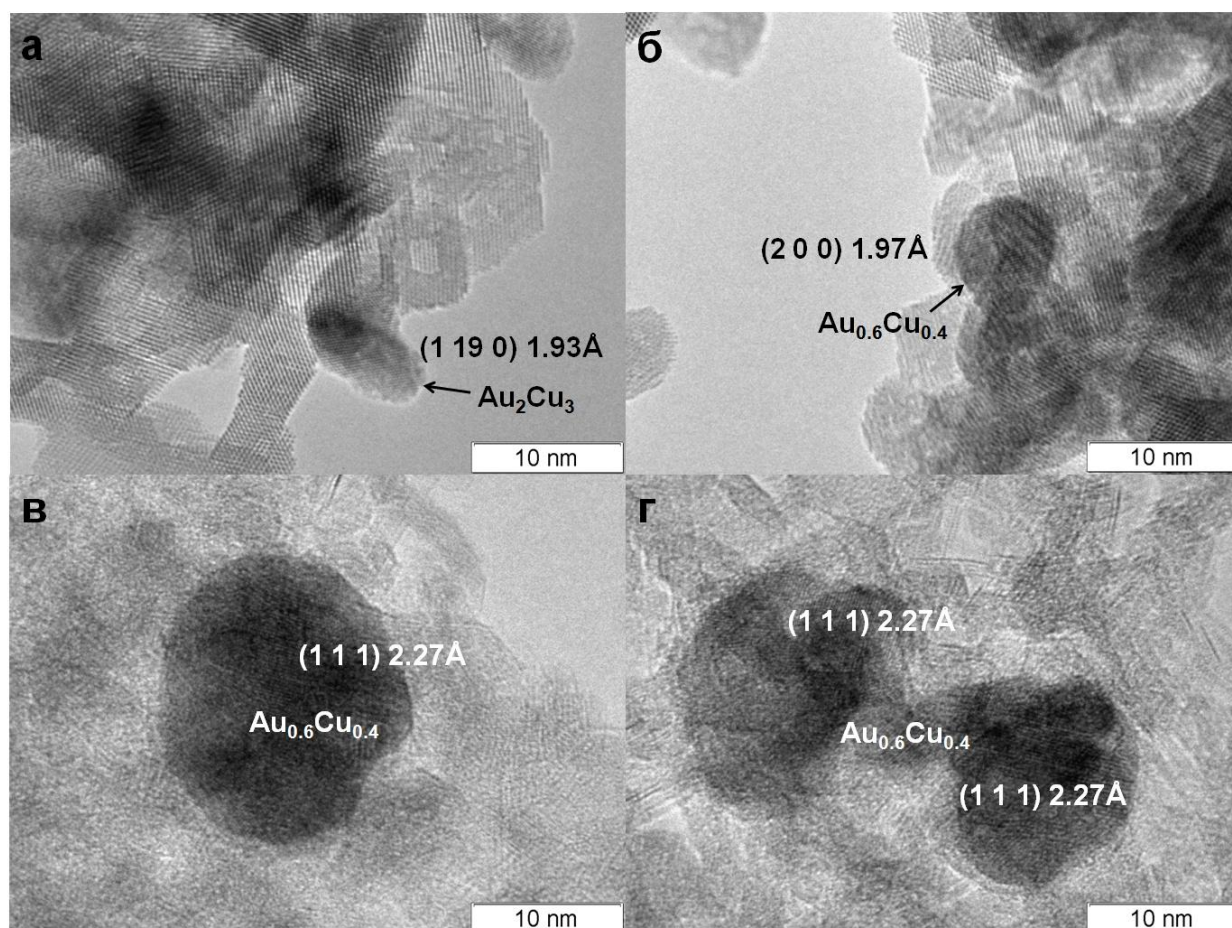


Рисунок 3.10 – Микрофотографии катализаторов 5AuCu/CeO₂ (а, б) и 5AuCu/Al₂O₃ (в, г).

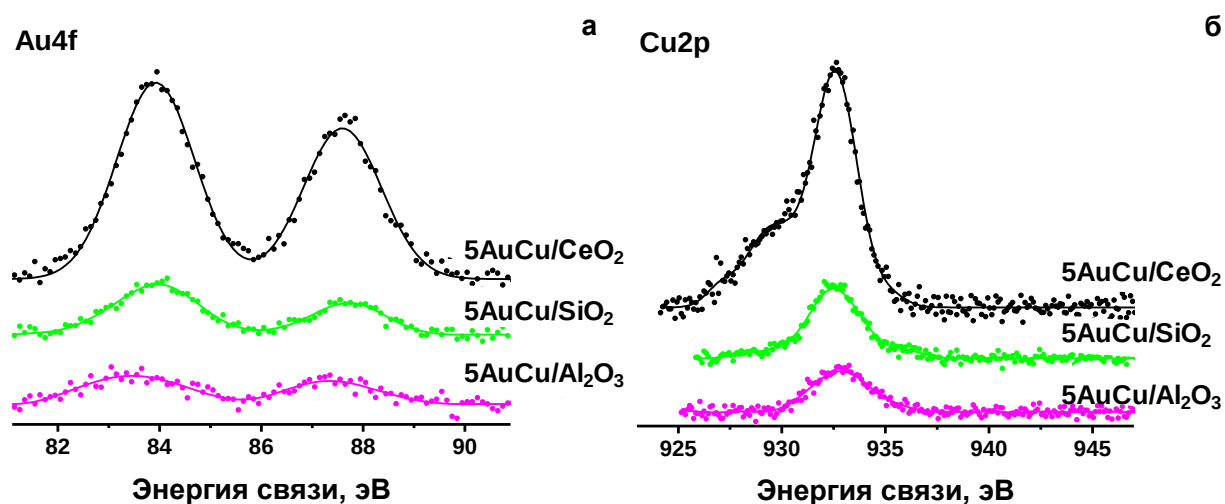


Рисунок 3.11 – РФЭ спектры Au4f (а) и Cu2p (б) для 5AuCu/CeO₂, 5AuCu/SiO₂ и 5AuCu/Al₂O₃ катализаторов.

Отметим, что в спектрах Cu2p не наблюдался сателлитный пик с $E_{\text{св}} = 941 - 942$ эВ, что позволило сделать вывод об отсутствии на поверхности катализаторов меди в состоянии Cu(II). Из полученных РФЭ спектров трудно судить о наличии меди в состоянии Cu(I), так как ее $E_{\text{св}} = 932,2$ близка к энергии связи Cu(0), и пики не разрешаются. Кроме того, для 5AuCu/CeO₂

катализатора линии Cu(0) и Cu(I) перекрывались с фоном от неупруго рассеянных электронов Ce3d, которые ответственны за появление плеча с энергией связи 929,6 эВ, что дополнительно затрудняло анализ. Наиболее вероятно, медь в катализаторах присутствовала в форме Cu⁰ и, возможно, Cu⁺¹. По-видимому, катионы Cu⁺¹ образовывались при контакте образцов с воздухом в ходе их перенесения из реактора в камеру спектрометра для съемки РФЭ спектров.

В Таблице 3.3 для всех изученных биметаллических Au-Cu катализаторов было проведено сопоставление мольного отношения Au/Cu (поверхность), рассчитанного из РФЭ спектров, и мольного отношения Au/Cu в объеме частиц, рассчитанного по данным химического анализа. Видно, что мольное отношение Au/Cu на поверхности было существенно меньше, чем в объеме, указывая тем самым на обогащение поверхности биметаллических частиц медью. Данный факт, вероятно, связан с тем, что образцы катализаторов контактировали с воздухом в ходе их перемещения из реактора в РФЭ спектрометр. Основанием для этого предположения могут быть результаты, полученные в работах [149, 394]. Было обнаружено, что биметаллические Au-Cu наночастицы были устойчивы в условиях избирательного окисления СО в избытке водорода (1 об.% СО, 1 об.% O₂, 50 об.% H₂ и He - баланс), тогда как в окислительной атмосфере (1 об.% СО и 1 об.% O₂, He - баланс) происходило обогащение их поверхности медью уже при комнатной температуре [149].

Таким образом, можно заключить, что разложение двойной комплексной соли [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O в атмосфере водорода внутри пор SiO₂ и CeO₂ приводило к образованию нанесенных наночастиц твердого раствора Au_{0,4}Cu_{0,6}, состав которых соответствовал стехиометрии ДКС. Разложение ДКС внутри пор γ-Al₂O₃ приводило к образованию обогащенных золотом нанесенных наночастиц твердого раствора Au_{0,6}Cu_{0,4}.

3.2.1.2 Каталитические свойства

Реакцию избирательного окисления СО в присутствии водорода изучали на биметаллических Au-Cu катализаторах, нанесенных на SiO₂, γ-Al₂O₃ и CeO₂. В качестве катализаторов сравнения были выбраны монометаллические Au и Cu, нанесенные на CeO₂. Перед исследованием каталитических свойств катализаторы выдерживали в реакционной смеси при 200 °С в течение 1 ч. После такой предобработки их каталитические характеристики были стабильными, по крайней мере в течение 20 ч, а температурные зависимости X_{CO}, X_{O₂} и S_{CO} были воспроизводимыми.

На Рисунке 3.12 представлены температурные зависимости конверсии СО, конверсии O₂ и селективности при протекании реакции избирательного окисления СО в присутствии водорода на 5AuCu/CeO₂, 5AuCu/SiO₂ и 5AuCu/Al₂O₃ катализаторах.

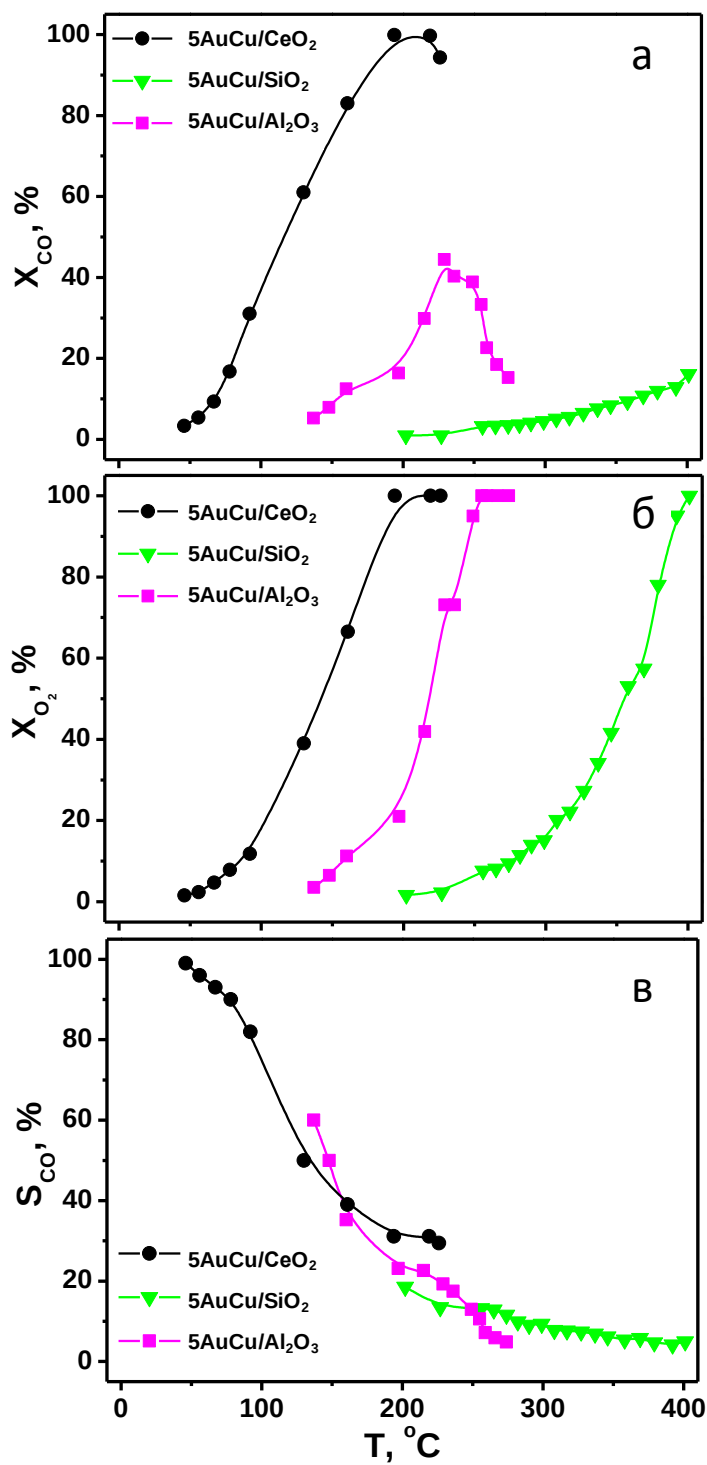


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости конверсии CO (а), O₂ (б) и селективности (в) при протекании реакции избирательного окисления CO в присутствии H₂ на 5AuCu/CeO₂, 5AuCu/SiO₂ и 5AuCu/Al₂O₃ катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об.-%: 1,0 CO, 1,6 O₂, 90 H₂, He-баланс. Скорость потока: 276 000 см³г⁻¹ч⁻¹.

Видно, что наименее активным и селективным оказался 5AuCu/SiO₂ образец. Протекание реакции ИзбОк СО наблюдали лишь при температурах > 200 °С, максимальное значение $X_{CO} = 16\%$ при $S_{CO} = 5\%$, $X_{O_2} = 100\%$ достигалось лишь при $T = 400\text{ °С}$. 5AuCu/Al₂O₃ катализатор был более активен. Протекание реакции наблюдали, начиная с ~140 °С, максимальная величина $X_{CO} = 45\%$ достигалась при $S_{CO} = 19\%$, $X_{O_2} = 100\%$ и $T = 230\text{ °С}$.

Наиболее активным и селективным был катализатор 5AuCu/CeO₂. Протекание реакции наблюдали уже при ~50 °С, максимальное значение $X_{CO} = 99,8\%$ достигалось при $S_{CO} = 31\%$, $X_{O_2} = 100\%$ и $T \approx 200\text{ °С}$. Полученные результаты позволяют заключить, что активность и селективность нанесенных биметаллических Au-Cu катализаторов снижались в ряду 5AuCu/CeO₂ >> 5AuCu/Al₂O₃ > 5AuCu/SiO₂.

Такое положение дел можно интерпретировать следующим образом. Сами по себе биметаллические Au-Cu наночастицы, образование которых было установлено при помощи физико-химических методов, не обладали активностью и селективностью в отношении реакции избирательного окисления СО. Их активность существенно увеличивалась лишь при нанесении на активные подложки. SiO₂ является инертным носителем (не склонен к сильному взаимодействию металл-носитель, не обладает окислительно-восстановительными свойствами) и поэтому не оказывал влияния на биметаллические Au-Cu наночастицы. Это приводило к тому, что катализатор 5AuCu/SiO₂ являлся малоактивным (инертным) в отношении реакции избирательного окисления СО. γ -Al₂O₃ относится к менее инертным носителям (известны системы, в которых проявляются эффекты сильного взаимодействия металл-носитель), чем SiO₂. Поэтому катализатор 5AuCu/Al₂O₃ был более активен и селективен по сравнению с 5AuCu/SiO₂. Согласно многочисленным литературным данным CeO₂ является активным носителем – склонен к сильному взаимодействию металл-носитель, обладает окислительно-восстановительными свойствами, кислородные вакансии и кислород решетки участвуют в каталитических реакциях. Как уже обсуждалось в разделах 1.2.3 и 1.2.4 Главы 1, нанесение на оксид церия как золотых, так и медных частиц приводило к значительному росту их активности в реакции ИзбОк СО за счет участия кислорода носителя в окислительно-восстановительном процессе. Именно поэтому 5AuCu/CeO₂ катализатор среди изученных систем был самым эффективным, вследствие чего далее представлены более подробные исследования закономерностей протекания реакции избирательного окисления СО только с этим образцом.

Свойства биметаллического 5AuCu/CeO₂ катализатора были сопоставлены со свойствами монометаллических 3,37Au/CeO₂ и 1,63Cu/CeO₂ образцов. Напомним, что содержание золота и меди в монометаллических катализаторах практически совпадало с их содержанием в биметаллическом образце (см. Таблицу 3.3). Так как протекание реакции избирательного

окисления CO на нанесенных Au- и Cu-содержащих катализаторах весьма чувствительно к присутствию в реакционной среде CO₂ и H₂O (см. разделы 1.2.3 и 1.2.4 Главы 1) и обычно наблюдается ингибирующий эффект, то сравнительные исследования проводили в реформате, содержащем пары воды и углекислый газ. В качестве примера, на Рисунке 3.13 представлены температурные зависимости X_{CO} , S_{CO} и X_{O_2} при протекании избирательного окисления CO на 5AuCu/CeO₂, 3,37Au/CeO₂ и 1,63Cu/CeO₂ катализаторах. Видно, что соответствующие температурные зависимости для всех катализаторов были однотипными. С увеличением температуры X_{CO} сначала увеличивалась, достигала максимума и затем уменьшалась; S_{CO} – уменьшалась; X_{O_2} – увеличивалась. Отметим, что полученные температурные зависимости были типичны для реакции избирательного окисления CO и неоднократно описаны в литературе (см. раздел 1.2 Главы 1). Заметное протекание реакции на 3,37Au/CeO₂ начиналось при $T \sim 80$ °C, на 5AuCu/CeO₂ – при $T \sim 100$ °C, на 1,63Cu/CeO₂ – при $T \sim 140$ °C. Катализаторы 5AuCu/CeO₂ и 1,63Cu/CeO₂ обеспечивали близкую максимальную величину $X_{CO} \approx 80$ % при близких значениях $S_{CO} \approx 65$ %, $X_{O_2} \approx 100$ %, но при разных температурах 200 °C (для 5AuCu/CeO₂) и ~ 225 °C (для 1,63Cu/CeO₂). Для 3,37Au/CeO₂ катализатора максимальная величина $X_{CO} \approx 55$ % при $S_{CO} \approx 45$ %, $X_{O_2} = 100$ % достигалась при ~ 160 °C. Иными словами, самым активным, но неселективным оказался 3,37Au/CeO₂ катализатор; катализатор 1,63Cu/CeO₂ показал высокую селективность, но наименьшую активность; катализатор 5AuCu/CeO₂ был активнее 1,63Cu/CeO₂ и селективнее 3,37Au/CeO₂. В интервале температур 160 – 210 °C он обеспечивал более высокую X_{CO} по сравнению с монометаллическими катализаторами, что может являться следствием взаимодействия между атомами Au и Cu в биметаллическом катализаторе с образованием наночастиц твердого раствора Au_{0,4}Cu_{0,6} на поверхности CeO₂. Механическое смешение двух монометаллических 1,63Cu/CeO₂ и 3,37Au/CeO₂ катализаторов не приводило к подобному синергетическому эффекту – наблюдалось лишь их аддитивное поведение [369].

Таким образом, 5AuCu/CeO₂ катализатор, полученный разложением двойной комплексной соли [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O в порах CeO₂, среди исследованных катализаторов оказался наиболее эффективным для реакции избирательного окисления CO в реформате. Он обеспечивал более высокую конверсию CO при более низкой температуре и являлся более активным, чем монометаллический 1,63Cu/CeO₂ катализатор, и более селективным, чем монометаллический 3,37Au/CeO₂ катализатор. К сожалению, все попытки проведения реакции на гранулах катализатора в смесях с более высокой входной концентрацией O₂ (большим отношением входных концентраций O₂/CO = 1-1,5) приводили к перегреву слоя катализатора из-за высокого экзотермического эффекта реакций окисления монооксида углерода и водорода.

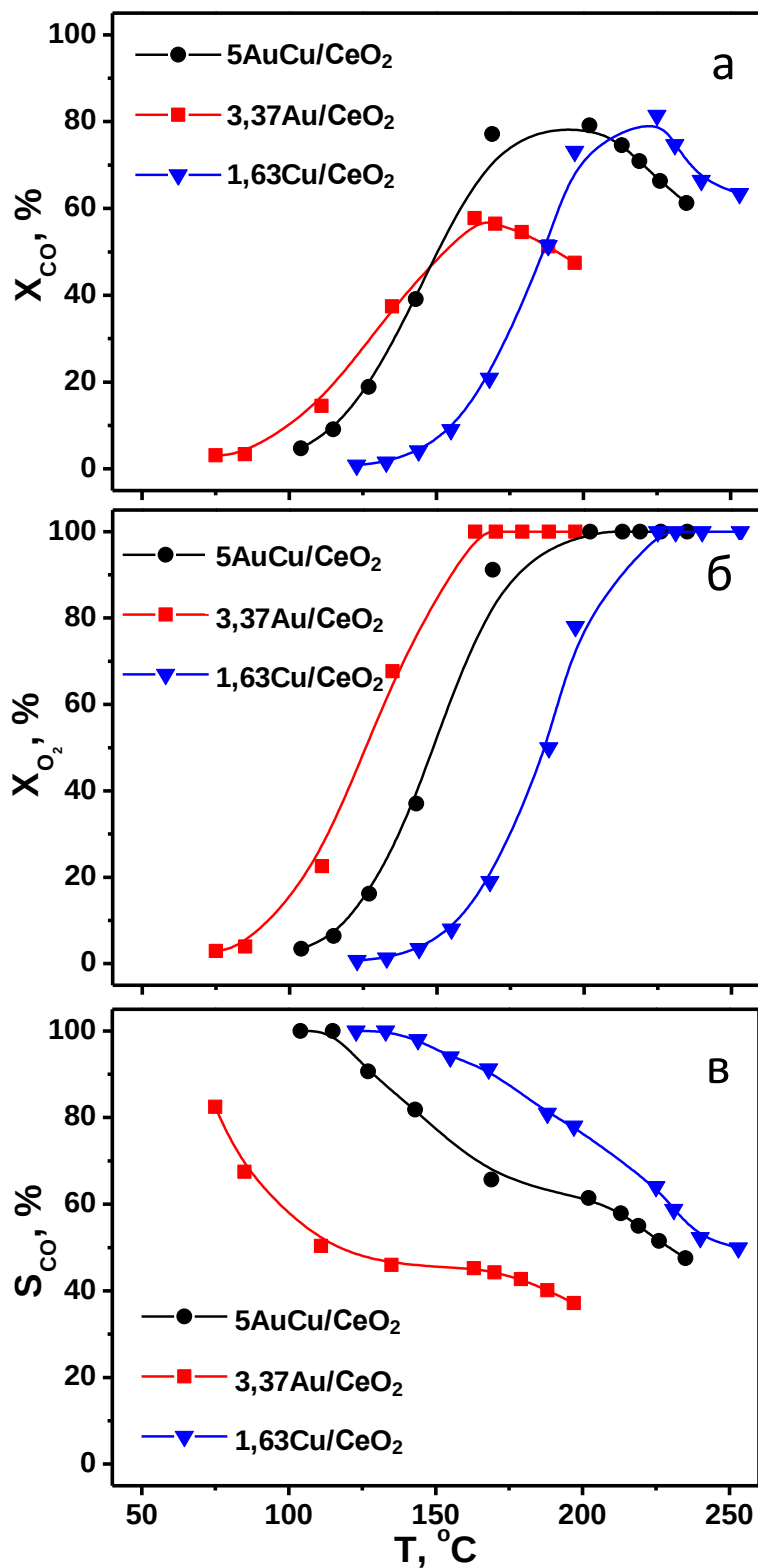


Рисунок 3.13 – Температурные зависимости конверсии CO (а), O₂ (б) и селективности (в) при протекании реакции избирательного окисления CO в реформате на катализаторах 5AuCu/CeO₂, 3,37Au/CeO₂ и 1,63Cu/CeO₂. Состав смеси, об. %: 1,0 CO, 0,6 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 60 H₂ и He-баланс. Объемная скорость потока: 276 000 см³ г⁻¹ ч⁻¹.

Поэтому при данных реакционных условиях отсутствовала возможность корректного сравнения каталитических свойств исследованных образцов, а также подбора условий, при которых обеспечивалась очистка реформата от СО до уровня ниже 10 ppm. Причины и возможные варианты решения этой проблемы будут подробно обсуждаться в Главе 4.

3.2.1.3 Сопоставление биметаллических Au-Cu катализаторов в избирательном окислении СО

Реакция избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях на нанесенных биметаллических Au-Cu катализаторах была изучена в ряде работ [148, 150–152] (см. раздел 1.2.3 Главы 1). В этой связи представлялось целесообразным провести сопоставление результатов настоящего исследования с литературными данными.

При исследовании Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов в реформате было показано [148], что биметаллические Au-Cu/Al₂O₃ катализаторы с мольным отношением Au/Cu = 1,6 и 0,8 превосходили монометаллический Au/Al₂O₃ катализатор по активности и селективности в реакции ИзбОк СО. Было сделано предположение, что это связано с образованием биметаллических Au-Cu наночастиц на поверхности γ -Al₂O₃. К сожалению, каких-либо аргументов в пользу образования биметаллических наночастиц и, в том числе, сведений об их химическом составе в работе не приведено. В целом, полученные данные [148] свидетельствовали лишь о том, что реакция избирательного окисления СО может протекать более эффективно на катализаторах, одновременно содержащих Au и Cu, по сравнению с монометаллическим Au-содержащим катализатором.

В работе [150] реакция избирательного окисления СО была изучена на нанесенных Au-Cu/SiO₂ катализаторах с различным соотношением Au/Cu в модельной смеси. В отличие от результатов, описанных в предыдущем разделе, все биметаллические катализаторы, исследованные авторами [150], обладали низкотемпературной активностью. Различия в каталитических свойствах, по всей видимости, обусловлены сильным обогащением по золоту биметаллических катализаторов (в [150] были изучены катализаторы с мольным отношением Au/Cu от 3 до 20), различной дисперсностью Au-Cu наночастиц в катализаторах (сильное влияние дисперсности на каталитические свойства является характерным для золотых систем [127, 395]) и различными условиями экспериментов. Кроме того, было отмечено [150], что по данным просвечивающей электронной микроскопии состав биметаллических наночастиц был неоднородным, это не позволило провести соотнесение каталитической активности с каким-то определенным составом частиц.

В работе [151] были исследованы свойства нанесенных биметаллических Au-Cu/CeO₂ катализаторов с различным соотношением Au/Cu в реакции избирательного окисления CO в модельной смеси и реформате. Точную структуру катализаторов установить не удалось, но было сделано предположение, что в катализаторах присутствовали наночастицы Au-Cu сплавов различного состава и металлической меди. Все биметаллические Au-Cu/CeO₂ катализаторы оказались более активными и селективными, чем монометаллические Au/CeO₂ и Cu/CeO₂ катализаторы. Наибольшую активность и селективность показал катализатор с мольным отношением Au/Cu = 1, содержащий 2,0 мас.% Au и 0,7 мас.% Cu. В модельной смеси максимальное значение $X_{CO} \approx 95 - 100 \%$ достигалось при $S_{CO} \approx 50 \%$, $X_{O_2} \approx 100 \%$ и $T = 100 - 200 \text{ } ^\circ\text{C}$. В реформате максимальное значение $X_{CO} \approx 100 \%$ достигалось при $S_{CO} \approx 50 \%$, $X_{O_2} \approx 100 \%$ и $T = 120 - 170 \text{ } ^\circ\text{C}$, что было близко к значениям, полученным в модельной смеси. Как было продемонстрировано ранее, 5AuCu/CeO₂ катализатор обеспечивал максимальную величину $X_{CO} \approx 80 \%$ при $S_{CO} \approx 65 \%$, $X_{O_2} \approx 100 \%$ и $T = 160 - 200 \text{ } ^\circ\text{C}$. Учитывая более высокую дисперсность и неопределенность химического и фазового состава активного компонента, низкую концентрацию водорода в реакционной смеси (35 – 50 об.%) и более высокое отношение входных концентраций $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}} = 1$, можно заключить, что, несмотря на некоторые различия, характеристики AuCu/CeO₂ катализатора [151] в модельной водородсодержащей смеси и реформате были близки с характеристиками 5AuCu/CeO₂ катализатора, исследованного в данной работе.

Таким образом, наибольшими активностью и селективностью среди исследованных биметаллических Au-Cu систем обладают катализаторы, нанесенные на CeO₂. Это, по-видимому, обусловлено тем, что CeO₂ является активным носителем (см. раздел 3.1 этой Главы). Биметаллические Au-Cu/CeO₂ катализаторы являются более активными и селективными, чем монометаллические Au- и Cu/CeO₂ катализаторы, что обусловлено геометрическим и электронным эффектами при образовании наночастиц Au-Cu сплавов. Для определения роли каждого из эффектов необходимо проведение дальнейших исследований.

3.2.2 Биметаллические Pt-M (M=Fe, Co, Ni) катализаторы

Как было показано в разделе 1.2 Главы 1, среди наиболее перспективных систем для проведения реакции избирательного окисления CO можно выделить биметаллические Pt-M (M = Fe [120], Co [91, 117], Cu [115–118]) катализаторы. При добавлении к Pt второго металла в этих каталитических системах наблюдали синергетический эффект, заключающийся в существенном снижении температуры реакции окисления CO и увеличении селективности.

Несмотря на активно ведущиеся исследования с этими катализаторами, причины синергетического эффекта пока до конца не ясны. Также нет ясности в структуре активного компонента: в качестве структур, ответственных за высокую каталитическую активность, рассматривали наночастицы сплавов Pt-M [396], граница раздела Pt-MOx [397], островки MOx на поверхности Pt [398]. Зачастую носитель оказывает определяющую роль в формировании структуры нанесенных частиц активного компонента за счет взаимодействия с соединениями-предшественниками, влияя тем самым на каталитические свойства полученных систем. Это затрудняет исследование структуры и свойств нанесенных биметаллических катализаторов и, следовательно, понимание причин проявляемого синергетического эффекта. Поэтому, исследование каталитических свойств биметаллических систем в реакции избирательного окисления СО были проведены на модельных катализаторах - наночастицах сплавов Pt-M, где в качестве второго металла были выбраны переходные элементы триады железа ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). Наиболее активные системы были исследованы в виде нанесенных катализаторов.

3.2.2.1 Наночастицы Pt-M ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Для приготовления нанопорошка Pt и биметаллических нанопорошков $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) были использованы комплексное соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и двойные комплексные соли следующего состава: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, соответственно. Описание процедуры приготовления приведено в разделе 2.1.2.4 Главы 2.

На Рисунке 3.14 представлены дифрактограммы свежеприготовленных Pt и биметаллических $\text{Pt}_{0,5}\text{M}_{0,5}$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) нанопорошков. Вертикальными линиями отмечены характерные положения рефлексов для соответствующих монометаллических частиц. Видно, что дифрактограммы содержали серию рефлексов при различных значениях 2θ . Анализ дифрактограмм нанопорошков позволил обоснованно заключить, что:

образец Pt представлял собой порошок металлической Pt со средним размером кристаллитов (размер ОКР) ~ 9 нм;

$\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ – частично упорядоченный твердый раствор $\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$ со средним размером кристаллитов ~ 25 нм;

$\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ - неупорядоченный твердый раствор $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ со средним размером кристаллитов ~ 9 нм;

$\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ - неупорядоченный твердый раствор $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$ со средним размером кристаллитов ~ 8 нм.

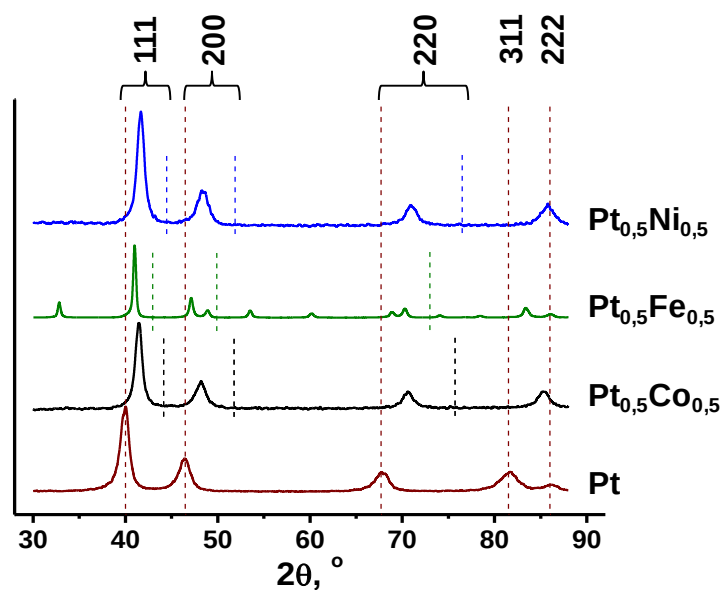


Рисунок 3.14 – Дифрактограммы катализаторов Pt, Pt_{0,5}Fe_{0,5}, Pt_{0,5}Co_{0,5}, Pt_{0,5}Ni_{0,5}.

Таким образом, были получены однофазные нанопорошки металлической платины и сплавов состава Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni). Отметим, что дифрактограммы образцов после реакции (не приведены на рисунках) были идентичны дифрактограммам свежеприготовленных нанопорошков (Рисунок 3.14). Устойчивость объемной структуры образца Pt_{0,5}Co_{0,5} в условиях реакции избирательного окисления СО также была подтверждена методом РФА *operando* [399]. Эти факты свидетельствуют о том, что структура нанопорошков Pt, Pt_{0,5}Fe_{0,5}, Pt_{0,5}Co_{0,5}, Pt_{0,5}Ni_{0,5} устойчива в условиях реакции избирательного окисления СО.

Отметим, что из-за особенностей термического разложения ДКС, содержащего платину и железо, конечная температура термолиза составляла 500°C, а температуры получения нанопорошков в системах Pt-Co и Pt-Ni – 400°C. Более высокая температура синтеза образца Pt_{0,5}Fe_{0,5} обуславливала больший размер частиц по сравнению с образцами Pt_{0,5}Co_{0,5} и Pt_{0,5}Ni_{0,5}. Также при этой температуре происходило сверхструктурное упорядочение, что приводило к снижению симметрии от кубической к тетрагональной и появлению дополнительных сверхструктурных рефлесов.

Морфология и микроструктура образца Pt_{0,5}Co_{0,5} была исследована методом ПЭМ. На Рисунке 3.15 представлены микрофотографии и распределение частиц по составу для Pt_{0,5}Co_{0,5}. Видно, что Pt_{0,5}Co_{0,5} нанопорошок состоял из крупных агломератов металлических наночастиц. Размер частиц составлял 10-100 нм. Поверхность частиц была покрыта пленкой оксида кобальта толщиной ~1 нм (Рисунок 3.15б,в). Наличие оксидной пленки может быть обусловлено тем, что ПЭМ изображения были получены после выдержки образца Pt_{0,5}Co_{0,5} в течение 6 месяцев на воздухе, и склонностью кобальта к окислению. Анализ межплоскостных расстояний на ПЭМ изображениях (Рисунок 3.15б,в) позволил построить распределение частиц

по химическому составу (Рисунок 3.15г). Видно, что значительное число частиц имело состав твердого раствора в пределах $Pt_{0,4}Co_{0,6}$ - $Pt_{0,6}Co_{0,4}$. Это удовлетворительно согласуется с данными РФА и мольным соотношением Pt:Co в исходной двойной комплексной соли. Наличие в представленном распределении по химическому составу частиц, обогащенных платиной, вероятно, связано с частичной сегрегацией кобальта с образованием вышеупомянутого поверхностного слоя оксида кобальта.

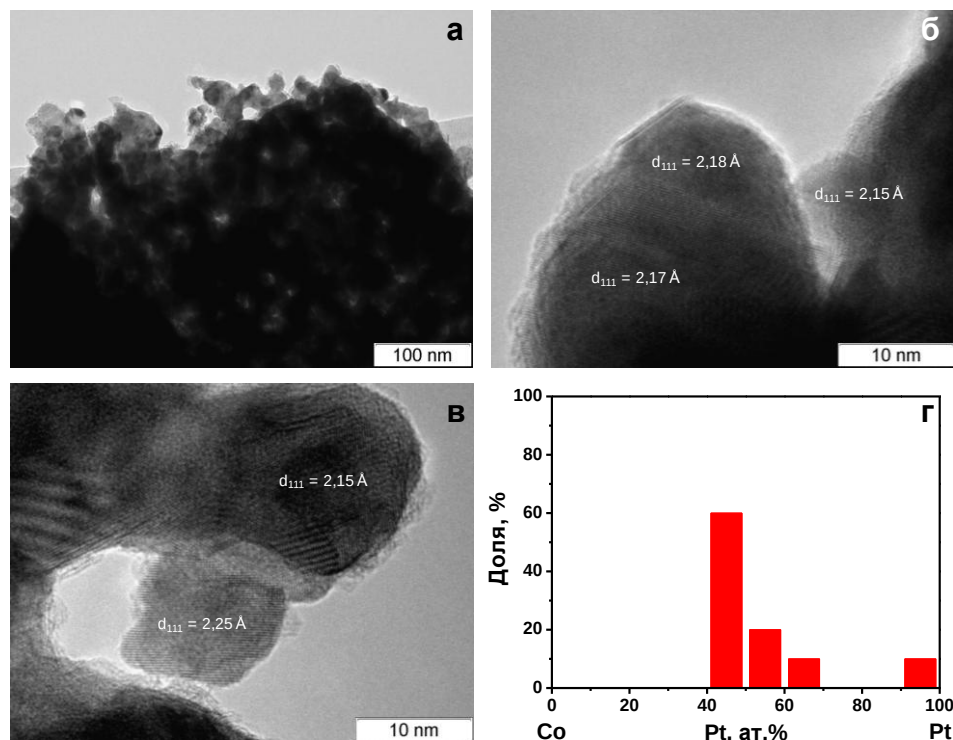


Рисунок 3.15 – Микрофотографии ПЭМ (а-в) и распределение частиц по составу (г) для катализатора $Pt_{0,5}Co_{0,5}$.

Полученные катализаторы были исследованы в реакции избирательного окисления CO в присутствии H_2 . На Рисунке 3.16 представлены полученные температурные зависимости конверсий CO, O_2 и селективности. Видно (Рисунок 3.16а,б), что в ряду Pt, $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$, $Pt_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pt_{0,5}Co_{0,5}$ кривые конверсии CO и O_2 смещались в область более низких температур. Это свидетельствует о том, что активность катализаторов в реакции избирательного окисления CO увеличивалась в ряду $Pt \ll Pt_{0,5}Fe_{0,5} < Pt_{0,5}Ni_{0,5} \leq Pt_{0,5}Co_{0,5}$. Очевидно, что одновременно с реакцией окисления CO протекало окисление H_2 , поскольку значения селективности были существенно ниже 100 % в области высоких конверсий CO (Рисунок 3.16в) при исследовании всех образцов катализаторов. Наименее эффективным катализатором в избирательном окислении CO оказался нанопорошок $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$, который обеспечивал X_{CO} не более 67 %, тогда как на Pt, $Pt_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pt_{0,5}Co_{0,5}$ достигалась полная конверсия CO при 190-240 °C, 60-110 °C и 45-50 °C, соответственно. Отметим, что для Pt, $Pt_{0,5}Ni_{0,5}$, $Pt_{0,5}Co_{0,5}$ полная конверсия CO

достигалась при той же температуре, что и полная конверсия O_2 , при селективности $\sim 50\%$. Дальнейшее увеличение температуры приводило к ускорению реакции окисления H_2 , при потреблении всего присутствовавшего в смеси O_2 . Поэтому снижение конверсии CO при высоких температурах на Pt и других катализаторах было обусловлено конкуренцией между реакциями окисления CO и H_2 в условиях, когда кислород присутствует в ограниченном количестве. Окисление CO на Pt начиналось при $T > 150^\circ C$, а селективность по CO не превышала 65 %. Такие свойства Pt объясняются тем, что при низких температурах заполнение поверхности Pt адсорбированными молекулами CO близко к предельному, и реакции окисления CO и H_2 не протекают.

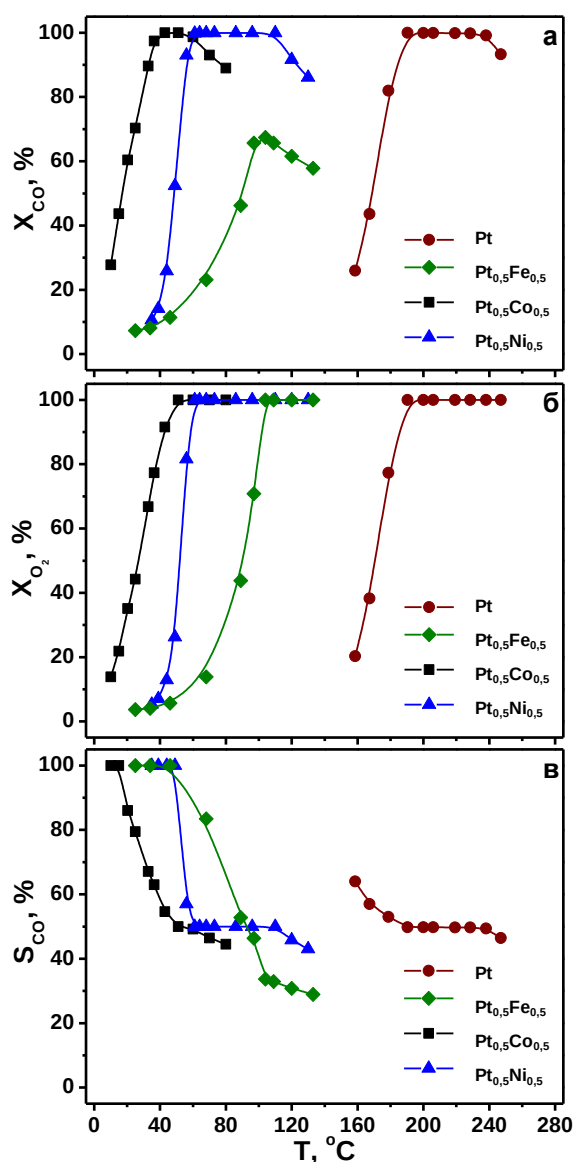


Рисунок 3.16 – Температурные зависимости конверсий CO (а), O_2 (б) и селективности (в) при протекании избирательного окисления CO в присутствии H_2 на Pt, $Pt_{0.5}Fe_{0.5}$, $Pt_{0.5}Ni_{0.5}$, $Pt_{0.5}Co_{0.5}$ катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,0 CO, 1,0 O_2 , 98 H_2 . Скорость потока: $80000\text{ см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$ ($14000\text{ см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$ для Pt).

С повышением температуры происходит десорбция CO, на поверхности Pt появляются свободные участки, на которых протекает диссоциативная адсорбция H₂ и O₂, в результате ускоряются реакции окисления CO и H₂, поэтому высокие значения селективности не достижимы на Pt [75]. Добавление Fe, Co или Ni к Pt приводит к значительному улучшению ее каталитических свойств в отношении окисления CO и появлению низкотемпературной активности в условиях значительного заполнения поверхности Pt молекулами CO. Иными словами, наблюдается синергетический эффект, который может быть обусловлен: бифункциональным характером Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni) катализаторов, где CO активируется на атомах Pt, а O₂ на атомах второго металла (Fe, Co, Ni); и/или изменением теплоты адсорбции CO и/или H₂, O₂ за счет изменения электронной структуры биметаллических наночастиц.

Уменьшение активности в ряду Pt_{0,5}Co_{0,5} ≥ Pt_{0,5}Ni_{0,5} > Pt_{0,5}Fe_{0,5} >> Pt коррелирует с рядом активности, который был получен в недавней работе [400] при исследовании окисления CO на нанесенных на различные оксидные носители платиновых катализаторах (Pt/MO_x): Pt/Co₃O₄ > Pt/NiO > Pt/CeO₂ > Pt/MnO₂ > Pt/Fe₂O₃ > Pt/SiO₂. Наблюдаемые ряды активности как для металл-оксидных систем Pt/MO_x, так и в случае наночастиц сплавов Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni), обусловлены протеканием реакции окисления CO в местах контакта Pt-MO_{адс} или Pt-MO_x и особенностями активации кислорода на атомах второго металла. Это ставит вопрос о состоянии атомов Fe, Co и Ni в условиях реакции избирательного окисления CO на поверхности Pt_{0,5}Fe_{0,5}, Pt_{0,5}Co_{0,5}, Pt_{0,5}Ni_{0,5} нанопорошков, соответственно. Для детального исследования механизма протекания реакции избирательного окисления CO на биметаллических Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni) катализаторах необходимы дальнейшие исследования этих систем поверхностно-чувствительными методами в режиме *in situ*.

Исследованные биметаллические Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni) системы могут представлять интерес в качестве активного компонента не только для катализаторов реакции избирательного окисления CO, но и реакций окисления CO и углеводородов [401], реакций гидрирования [402], электрохимических процессов [402] и многих других. Более высокая активность биметаллических Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni) систем по сравнению с Pt позволит существенно сократить содержание платины в катализаторах и снизить их стоимость. Отметим, что использованный метод приготовления биметаллических нанопорошков, основанный на разложении двойных комплексных солей, отличался простотой реализации, не требовал использования дорогих или сложных реактивов и поэтому может быть легко адаптирован для получения нанесенных катализаторов, содержащих наночастицы сплавов металлов Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni).

3.2.2.2 Нанесенные биметаллические Pt-Co катализаторы

Как показано в предыдущем разделе, одной из наиболее перспективных систем для реакции избирательного окисления CO являются биметаллические Pt_{0,5}Co_{0,5} наночастицы. При добавлении Co к Pt наблюдался наиболее выраженный синергетический эффект, заключавшийся в существенном снижении температуры окисления CO и увеличении селективности целевой реакции. Результаты наших собственных исследований, а также анализ литературных данных о биметаллических Pt-Co-катализаторах, нанесенных на различные носители, такие как Al₂O₃ [91, 109, 111, 368], алюмофосфат AlPO-5 [396], углеродные носители [91, 398, 403], Y₂O₃-ZrO₂ [112], титаносиликат ETS-10 [404], CeO₂ [368], силикагель [112], TiO₂ [84][16], MgO и La₂O₃ [405], позволяют сделать следующее обобщение:

- 1) Pt-Co-катализаторы, нанесенные на характеризующиеся сильным взаимодействием металл-носитель TiO₂ и CeO₂, были активны уже при комнатной температуре, но недостаточно селективны;
- 2) в микропористых носителях ETS-10 и AlPO-5 удавалось поддерживать высокую дисперсность Pt-Co биметаллических частиц, однако производительность катализаторов в этом случае ограничена внутридиффузионным торможением;
- 3) на γ -Al₂O₃ часть атомов Co встраивалась в решетку носителя с образованием шпинельных структур и не участвовала в катализе;
- 4) катализатор Pt-Co/MgO имел высокие показатели в модельных смесях, однако его свойства не были изучены в смесях, содержащих CO₂ и H₂O;
- 5) мезопористые углеродные носители и силикагели представляются оптимальным выбором для Pt-Co-катализаторов избирательного окисления CO, их свойства близки к свойствам биметаллических Pt-Co-нанопорошков.
- 6) согласно данным [91, 109, 111, 113, 368, 396, 403], присутствие H₂O и CO₂ в реакционной смеси существенно снижает активность нанесенных биметаллических Pt-Co-катализаторов, сдвигая “температурное окно”, в котором достигается минимальная концентрация CO, в область более высоких температур на 50–100 °C.

Тем не менее влияние носителя на каталитические свойства и структуру активного компонента было исследовано не в полной мере, так как для приготовления катализаторов в основном применяли неселективные методы, приводившие к образованию на поверхности носителя среди прочего и частиц монометаллической Pt. В силу несовершенства способов получения катализаторов, физико-химических методов исследования и техники каталитических

экспериментов, определение структуры и соотнесение ее со свойствами нанесенных биметаллических катализаторов является весьма непростой задачей.

Поэтому основные усилия были сосредоточены на направленном синтезе нанесенных катализаторов, содержащих в своем составе наночастицы Pt-Co сплавов, а также сопоставительном анализе каталитических свойств нанесенных и массивных катализаторов с целью выявления роли носителя. Успешным примером реализации такого подхода явился синтез $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора, приготовленного разложением в порах силикагеля частиц двойной комплексной соли. Выбор силикагеля был обусловлен его большой удельной поверхностью, инертностью поверхности и отсутствием сильного взаимодействия металл–носитель. Кроме того, силикагель рентгеноаморфен и слабоконтрастен на снимках ПЭМ, что облегчило исследование синтезируемых катализаторов комплексом физико-химических методов. К сожалению, результаты применения подобного подхода для синтеза биметаллических Pt-Co катализаторов, нанесенных на Al_2O_3 [368, 406] и CeO_2 [368], были не столь представительными, поэтому подробно здесь обсуждаться не будут.

Для приготовления нанесенного катализатора, содержащего наночастицы Pt-Co сплава, был адаптирован подход, примененный ранее для направленного синтеза нанопорошка сплава $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ [370, 399] и основанный на разложении ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мягких условиях. Образование нанесенных частиц $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в образце ДКС/ SiO_2 было подтверждено методом РФА. На Рисунке 3.17а видно, что дифрактограмма ДКС/ SiO_2 содержала широкий пик носителя SiO_2 и серию рефлексов, совпадающих с рефлексами от $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Других рефлексов зарегистрировано не было, что свидетельствовало о преимущественном нахождении Pt и Co в исследуемом образце в составе частиц ДКС ($D_{\text{ОКР}} = 35 \pm 4$ нм) в порах SiO_2 .

Физико-химические характеристики свежеприготовленного $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора приведены в Таблице 3.4. Содержание Pt и Co составило 2,0 и 0,6 мас, соответственно, что совпадало с расчетным количеством. Атомное отношение Pt : Co = 1 полностью согласовывалось с процедурой приготовления и составом ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На Рисунке 3.17б представлены дифрактограммы свежеприготовленного и испытанного в избирательном окислении CO $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора. Видно, что они идентичны, свидетельствуя о стабильности объемной структуры $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ в условиях реакции. Дифрактограммы $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ содержали пик носителя SiO_2 и широкие пики в области углов $37\text{--}44$ и $44\text{--}51^\circ$ с максимумами при $\approx 41,5$ и $\approx 48,3^\circ$, что соответствовало фазе твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ в согласии со стехиометрией ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Столь существенное уширение пиков могло быть связано с высокой дисперсностью наночастиц Pt–

Со-сплава ($D_{\text{ОКР}} < 4$ нм) в комбинации с неоднородностью частиц по составу. В предыдущем разделе было показано, что разложение ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, образование частиц которой в порах носителя было надежно установлено методом РФА (Рисунок 3.17а), приводило к преимущественному образованию наночастиц сплава $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$. Этот факт в сочетании с данными РФА для $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ (Рисунок 3.17б) указывал на то, что катализатор $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ содержал в своем составе биметаллические Pt–Co-наночастицы с усредненным составом $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$.

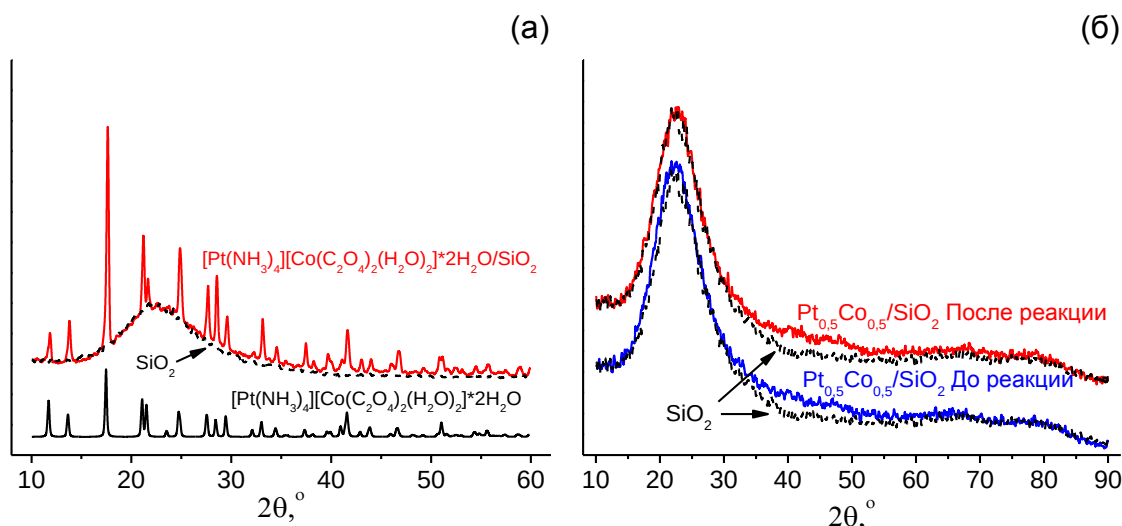


Рисунок 3.17 – Дифрактограммы SiO_2 , нанесенных частиц ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (а) и $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора до и после реакции (б).

Таблица 3.4 – Физико-химические свойства свежеприготовленного катализатора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$.

Образец	Pt ^а , мас.%	Co ^а , мас.%	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Фазовый состав активного компонента ^б	$D_{\text{ОКР}}^{\text{б}}$, нм	$D_{\text{ПЭМ}}^{\text{в}}$, нм
SiO_2	—*	—	220	—	—	—
$\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$	2,0	0,6	180	$\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$	< 4	2,4

^аПо данным химического анализа.

^бПо данным РФА.

^вПо данным ПЭМ.

*Носитель не содержал примесей активного компонента.

Морфология и микроструктура $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора до и после реакции была исследована методом ПЭМ. На Рисунке 3.18а видно, что $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ содержал металлические наночастицы размером 1–8 нм, достаточно равномерно распределенные по поверхности носителя. Согласно распределению частиц по размеру их средний диаметр составил $2,4 \pm 0,1$ нм, что согласуется с данными РФА. На Рисунке 3.18б представлена микрофотография $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ после реакции. Видно, что структура катализатора не изменилась в ходе реакции,

средний размер частиц составил $2,7 \pm 0,2$ нм, что в пределах погрешности совпадало со средним размером частиц для катализатора до реакции.

Анализ структурных характеристик ДКС $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ (были использованы характеристики из работы [354]) показал, что при разложении ДКС до твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ происходило уменьшение мольного объема в 14,7 раз. В таком случае размеру частиц ДКС 35 нм должен соответствовать размер частиц твердого раствора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ 14 нм. В то же время наблюдаемый размер наночастиц Pt–Co-сплавов составлял 1–8 нм. Это свидетельствует о том, что при разложении из одной частицы ДКС образовывалось несколько Pt–Co-частиц. Похожая картина ранее наблюдалась при приготовлении биметаллических Au–Cu-катализаторов из нанесенных частиц ДКС $[\text{Au}(\text{en})_2][\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (см. раздел 3.2.1 данной Главы и [369]), что служит еще одним аргументом в пользу применения ДКС для синтеза нанесенных биметаллических катализаторов.

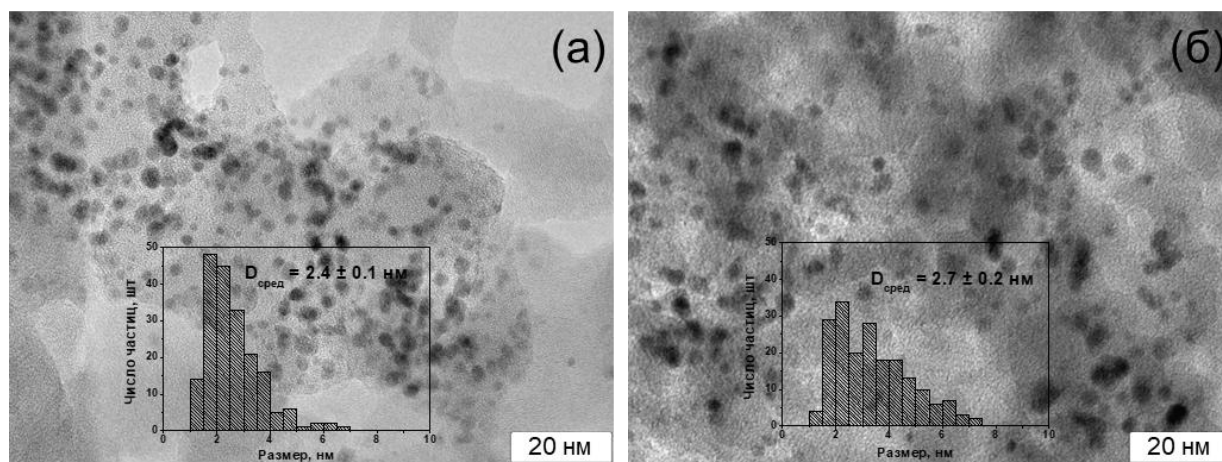


Рисунок 3.18 – Микрофотографии ПЭМ и распределение частиц активного компонента по размеру для катализатора $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ до (а) и после (б) реакции.

Таким образом, катализатор $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ содержал в своем составе биметаллические Pt–Co-наночастицы размером 1–8 нм с усредненным составом $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, равномерно распределенные по поверхности носителя и стабильные в условиях ИзбОк СО.

На Рисунке 3.19 представлены температурные зависимости конверсии СО, O_2 , селективности и выходной концентрации СО при протекании избирательного окисления СО на $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ в трех реакционных смесях, отличающихся присутствием в их составе CO_2 и H_2O . Видно, что для всех трех смесей характер изменения X_{CO} , X_{O_2} , S_{CO} и $[\text{CO}]_{\text{выход}}$ с повышением температуры имел одинаковые закономерности: конверсия СО проходила через максимум; конверсия O_2 увеличивалась; селективность уменьшалась; выходная концентрация СО проходила через минимум. Снижение X_{CO} и возрастание $[\text{CO}]_{\text{выход}}$ при повышенных

температурах вызвано ускорением нежелательной конкурирующей реакции окисления водорода в условиях дефицита кислорода в смеси. Для всех исследованных смесей минимальная температура достижения полной конверсии O_2 соответствовала температуре достижения полной конверсии CO ($X_{CO} \approx 100\%$).

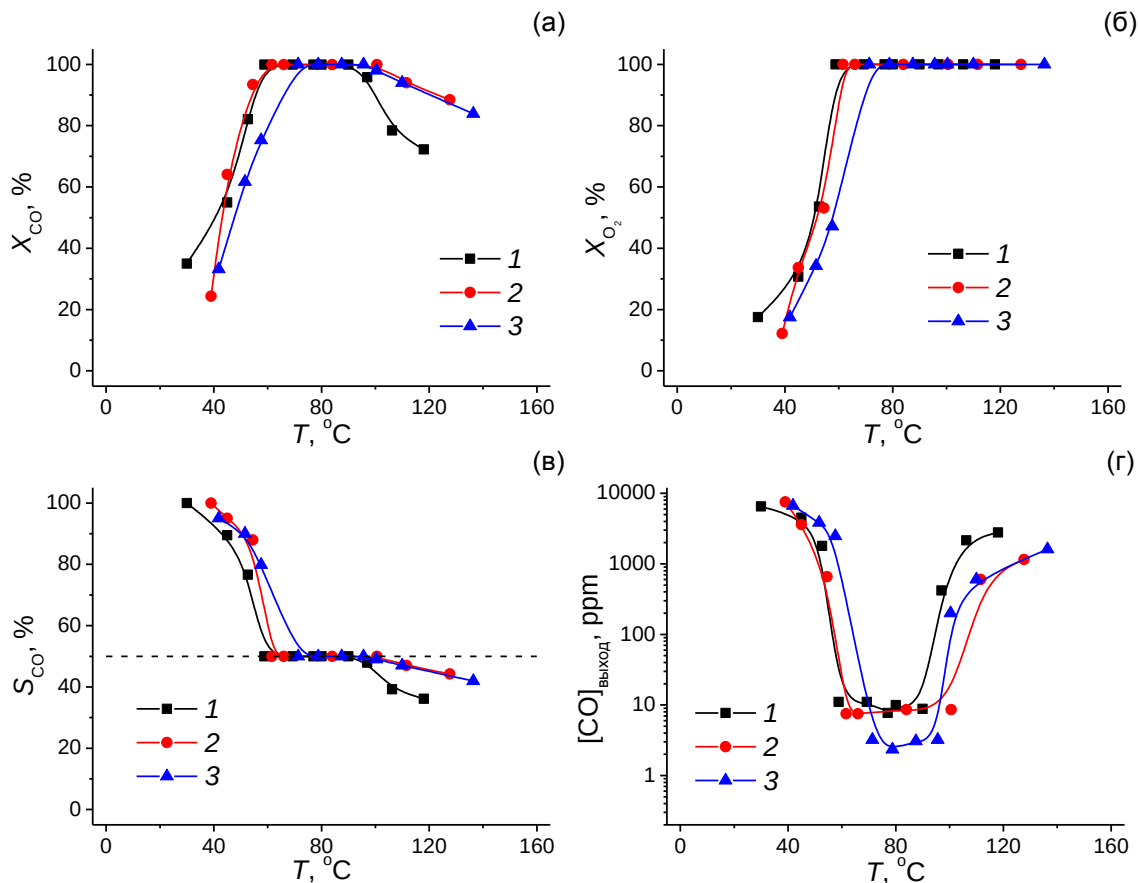


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости конверсии CO (а), O_2 (б), селективности (в) и выходной концентрации CO (г) при протекании избирательного окисления CO на $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ катализаторе в реакционных смесях различного состава. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 – 1,0 CO , 1,0 O_2 , 65 H_2 , He – баланс; 2 – 1,0 CO , 1,0 O_2 , 20 CO_2 , 65 H_2 , He – баланс; 3 – 1,0 CO , 1,0 O_2 , 20 CO_2 , 3 H_2O , 65 H_2 , He – баланс. Скорость потока – $36000\text{ см}^3\text{ г}^{-1}\text{ ч}^{-1}$. Штриховой линией отмечено значение селективности, соответствующее полной конверсии CO и O_2 .

Видно (Рисунок 3.19), что каталитические свойства $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ катализатора были близки во всех трех смесях. В смеси 1 минимальная концентрация CO ($\sim 10\text{ ppm}$) наблюдалась при $T = 60\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$, $X_{O_2} = 100\%$ и $S_{CO} \approx 50\%$. В смеси 2 в присутствии CO_2 минимальное значение $[CO]_{\text{выход}}$ ($\sim 8\text{ ppm}$) достигалось при $T = 60\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$, $X_{O_2} = 100\%$ и $S_{CO} \approx 50\%$. В смеси 3, содержащей CO_2 и H_2O , наименьшая концентрация CO составила $\approx 3\text{ ppm}$ при $T = 70\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$, $X_{O_2} = 100\%$ и $S_{CO} \approx 50\%$. Таким образом, присутствие CO_2 и H_2O не оказывало сильного воздействия на свойства катализатора $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ в реакции избирательного окисления CO . В

отличие от литературных данных [91, 109, 111, 113, 368, 396, 403] ингибирующего эффекта CO_2 зафиксировано не было.

При $T < 50\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ во всех трех смесях окисление CO протекало с селективностью более 80 %, при этом X_{CO} достигала 70–80 %. Это свидетельствовало об ингибировании реакции окисления водорода за счет полного покрытия поверхности платины адсорбированными молекулами CO . Окисление водорода начиналось только при таких температурах, когда значения конверсии CO были достаточно высоки (70–80 %) и поверхность Pt становилась доступной для H_2 . Это выражалось в ускорении реакции окисления H_2 и снижении селективности при 60–70 $^\circ\text{C}$. В области 70–100 $^\circ\text{C}$ на графиках зависимости селективности от температуры для всех трех смесей наблюдалось плато на уровне 50 %, соответствовавшее полной конверсии CO и O_2 . Иными словами, при $T < 100\text{ }^\circ\text{C}$ во всех исследованных реакционных смесях на катализаторе $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ сначала окислялся весь CO , а затем весь оставшийся O_2 расходовался на окисление водорода.

Свойства нанесенного $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатора в избирательном окислении CO оказались весьма близки к свойствам нанопорошка $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$, свойства которого были описаны в предыдущем разделе. Это, с одной стороны, указывает на инертность носителя SiO_2 и отсутствие сильного взаимодействия металл–носитель, а с другой – косвенно подтверждает преимущественное образование биметаллических Pt-Co -наночастиц при приготовлении нанесенного катализатора. Концентрация CO ниже 10 ppm на катализаторе $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ достигалась при 70–95 $^\circ\text{C}$ и скорости потока $36000\text{ см}^3\text{ г}^{-1}\text{ ч}^{-1}$, в то время как на изученных нами ранее [91] Pt-Co/C и $\text{Pt-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцах $[\text{CO}]_{\text{выход}}$ достигала аналогичных значений при 115–135 и 130–155 $^\circ\text{C}$, соответственно, и скорости потока 8000 ч^{-1} . С учетом сходства в методе приготовления, этот факт показал преимущество силикагеля как носителя, в том числе благодаря тому, что он не сорбировал комплексные ионы металлов на стадии приготовления и тем самым не препятствовал образованию биметаллических наночастиц в отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при этом хорошо смачивался водными растворами в отличие от углеродных носителей.

В Таблице 3.5 сопоставлены свойства ряда наиболее эффективных в избирательном окислении CO в реформате каталитических систем, содержащих благородные металлы. Видно, что исследованный $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ катализатор превосходил большинство других систем по производительности и глубине очистки: на нем необходимая степень очистки водородсодержащих смесей достигалась при 70–95 $^\circ\text{C}$, что близко к рабочей температуре топливных элементов на основе мембраны “Nafion”. Поэтому блок избирательного окисления CO может быть интегрирован непосредственно с топливным элементом без использования промежуточного теплообменника.

Таблица 3.5 – Сопоставление свойств различных катализаторов в реакции избирательного окисления СО в реформате.

Катализатор	X_{Me}^a , мас. %	$[\text{CO}]_{\text{выход}}$, ppm	$[\text{O}_2]_{\text{вход}} /$ $[\text{CO}]_{\text{вход}}$	U^b , $\text{см}^3 \text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$	T_{min}^b , $^{\circ}\text{C}$	T_{max}^b , $^{\circ}\text{C}$	ΔT_{10}^b , $^{\circ}\text{C}$	Источник
$\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$	2,6	3	1	36000	70	95	25	Данная работа
$\text{Pt-Co}/\text{YSZ}$ (Co : Pt = 10)	2	≤ 10	1	16700	107	150	43	[113]
$\text{Pt-CoO}_x/\text{ETS-10}$	1,4	5	1	30000	125	150	25	[404]
$\text{Pt}/\text{Морденит}$	1,5	≤ 10	1,5	10000 ч^{-1}	120	180	60	[407]
$\text{Rh}/\text{Цеолит 3A}$	1	≤ 10	2	40000	80	100	20	[122]
$\text{Pt-Fe}/\text{SiO}_2$ (Pt : Fe = 2,3)	4.5	~ 1	$> 0,5$	36000	20	30	10	[408]

^aСодержание активного компонента.

^bСкорость потока реакционной смеси

^вМинимальная и максимальная температуры, а также температурный интервал ($\Delta T_{10} = T_{\text{max}} - T_{\text{min}}$), где достигается концентрация СО ниже 10 ppm

Изученный биметаллический катализатор $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ обладал высокой селективностью и может применяться для глубокой очистки от СО реформата, содержащего CO_2 и H_2O . Отметим, что предложенный метод приготовления катализатора, основанный на разложении двойной комплексной соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в порах носителя, весьма прост, не требует дорогих или сложных реактивов и может быть легко адаптирован для других каталитических композиций.

3.3 Заключение к Главе 3

В данной Главе показано, что методом полимерного предшественника (методом Пекини) удастся синтезировать оксидные медно-цериевые катализаторы и получать более равномерное (по сравнению, например, с методом соосаждения или пропитки) распределение меди в катализаторе в виде твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$. Однако под воздействием реакционной среды часть меди агломерируется в крупные частицы. При этом около 3-6 мас.% меди остается в высокодисперсном состоянии. Приготовленные методом Пекини и методом пропитки оксидные медно-цериевые катализаторы, содержавшие 5-10 мас.% Cu, являются наиболее эффективными в реакции избирательного окисления СО в реформате. Одинаковая активность и селективность этих катализаторов в избирательном окислении СО в реформате обусловлена тем, что окончательное формирование активных центров происходит под воздействием реакционной среды, в итоге эти катализаторы содержат на поверхности CeO_2 одинаковое количество меди в дисперсном состоянии, ответственной за протекание реакции.

Для последующих исследований избирательного окисления СО в микроканальных реакторах (см. далее Главу 4) был выбран оксидный медно-цериевый катализатор, приготовленный методом пропитки и содержащий 5 мас. % Cu. Согласно результатам исследования физико-химическими методами практически вся нанесенная медь находилась в нем в высокодисперсном состоянии, он был весьма эффективен в ИзбОк СО, а метод приготовления был легко адаптирован для нанесения покрытий в каналы микроструктурированных реакторов.

Проведенный с использованием двойных комплексных солей синтез Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов и их исследование в реакции избирательного окисления СО в реформате подтвердили перспективность применения данного подхода для целенаправленного синтеза нанесенных биметаллических частиц заданного состава. При помощи комплекса физико-химических методов был доказан факт формирования двойной комплексной соли $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ на поверхности носителей и установлено, что при ее разложении в атмосфере водорода происходит диспергирование с образованием наночастиц твердых растворов $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}$ на SiO_2 , CeO_2 и $\text{Au}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}$ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Было обнаружено, что наибольшей активностью и селективностью в реакции избирательного окисления СО в реформате обладает нанесенный на диоксид церия биметаллический Au-Cu катализатор, который также является более активным, чем монометаллический Cu-содержащий катализатор, и более селективным, чем монометаллический Au-содержащий катализатор. Биметаллические Au-Cu наночастицы не обладали активностью и селективностью в отношении реакции избирательного окисления СО. Их активность существенно увеличивалась лишь при нанесении на активные подложки. Нанесение на инертный носитель (SiO_2 не склонен к сильному взаимодействию металл-носитель, не обладает окислительно-восстановительными свойствами) не оказывало влияния на биметаллические Au-Cu наночастицы и $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$ катализатор был малоактивным (инертным) в отношении реакции избирательного окисления СО. Нанесение на менее инертный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводило к тому, что $5\text{AuCu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор был более активен и селективен по сравнению с $5\text{AuCu}/\text{SiO}_2$. Так как CeO_2 является активным носителем (склонен к сильному взаимодействию металл-носитель, обладает окислительно-восстановительными свойствами, кислородные вакансии и кислород решетки участвуют в каталитических реакциях), то $5\text{AuCu}/\text{CeO}_2$ катализатор среди изученных систем был самым эффективным.

Было продемонстрировано, что разложение двойных комплексных солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (в восстановительной атмосфере) и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в инертной) позволяет получать биметаллические катализаторы в виде однофазных нанопорошков твердых растворов $\text{Pt}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}$, $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ и $\text{Pt}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$. Проведенные исследования в реакции избирательного окисления

СО, показали, что наилучшими каталитическими свойствами обладал $Pt_{0,5}Co_{0,5}$, при этом активность всех приготовленных биметаллических катализаторов превышала активность нанопорошка монометаллической Pt.

На примере приготовления нанесенного биметаллического $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$ катализатора физико-химическими методами было подтверждено образование двойной комплексной соли $[(Pt(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ на поверхности носителя. Было установлено, что при ее разложении в атмосфере гелия происходит диспергирование с образованием наночастиц твердого раствора $Pt_{0,5}Co_{0,5}$, каталитические свойства которого в реакции избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях соответствовали каталитическим свойствам нанопорошка $Pt_{0,5}Co_{0,5}$.

Таким образом, показано, что метод разложения двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей отличается простотой реализации, не требует использования дорогих или сложных реактивов и поэтому может быть легко адаптирован для получения нанесенных катализаторов, содержащих наночастицы сплавов металлов, для широкого круга реакций окисления, гидрирования, электрохимических процессов и др.

Глава 4 Избирательное окисление СО в реформате в микроканальных реакторах с оксидным медно-цериевым катализатором

В этой Главе приведены результаты исследования микроканальных реакторов с $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатором в реакции избирательного окисления СО в реформате. Выполнено сравнение физико-химических характеристик каталитического покрытия, нанесенного на стенки микроканалов, и гранул $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора. Проведены систематические исследования влияния температуры, скорости потока и состава водородсодержащей смеси и определены оптимальные условия глубокой очистки реформата от СО. С целью масштабирования и выяснения возможности применения микрореакторов для очистки водородсодержащих смесей от СО для питания энергоустановок на основе ПОМТЭ мощностью ~ 100 Вт был изготовлен и испытан реакторный блок, состоящий из 26 параллельно соединенных микрореакторов. Сформулирована макрокинетическая математическая модель протекания реакции избирательного окисления СО. Проведена оценка фактора эффективности использования внутренней поверхности от толщины нанесенного покрытия $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора на стенках каналов микрореактора и продемонстрированы его преимущества по сравнению с гранулами $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора в проточном реакторе для проведения реакции избирательного окисления СО в реформате.

Основные результаты, рассмотренные в этой Главе, опубликованы в работах [409–412].

4.1 Исследования микроканальных реакторов

4.1.1 Физико-химические характеристики каталитических покрытий в каналах микрореакторов

Исходный порошок CeO_2 , порошок $\text{CeO}_2(\text{C})$ (полученный после прокаливания водной суспензии с поливиниловым спиртом), гранулированные $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторы (до и после проведения реакции), а также синтезированные в микроканалах покрытия носителя CeO_2 и катализатора $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ были охарактеризованы методом РФА (Рисунок 4.1). В Таблице 4.1 представлены параметры решетки CeO_2 , размеры областей когерентного рассеяния наблюдаемых фаз CeO_2 , CuO и Cu , а также удельные площади поверхности носителей и катализаторов. Порошки CeO_2 , $\text{CeO}_2(\text{C})$ и покрытия CeO_2 в каналах микрореактора имели сходный размер частиц оксида церия, а именно 8,5 нм, с параметром решетки церия 5,416 Å. В $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторах до и после реакции параметр решетки оксида церия несколько уменьшался, а размер частиц увеличивался до 9,5 нм. Эти данные хорошо согласовывались с небольшим уменьшением удельной поверхности катализаторов по сравнению с носителем

CeO₂. В рентгенограммах исходного гранулированного 5Cu/CeO₂ катализатора и катализатора в виде покрытия наблюдались слабые пики, соответствующие частицам оксида меди в количестве ~1 мас.%, в то время как на рентгенограмме 5Cu/CeO₂ катализатора после реакции были обнаружены слабые пики, соответствующие металлической меди (~1 мас.%). Размер частиц CuO и Cu был 20-40 нм, что превышало размер кристаллитов оксида церия. Как уже обсуждалось в разделе 3.1.1 Главы 3, большая часть высокодисперсной меди, находящейся на поверхности оксида церия, методом РФА не фиксировалась. Так как фазовые составы катализаторов в виде гранул и покрытий были близки, то ожидалось, что они должны проявлять сходную каталитическую активность.

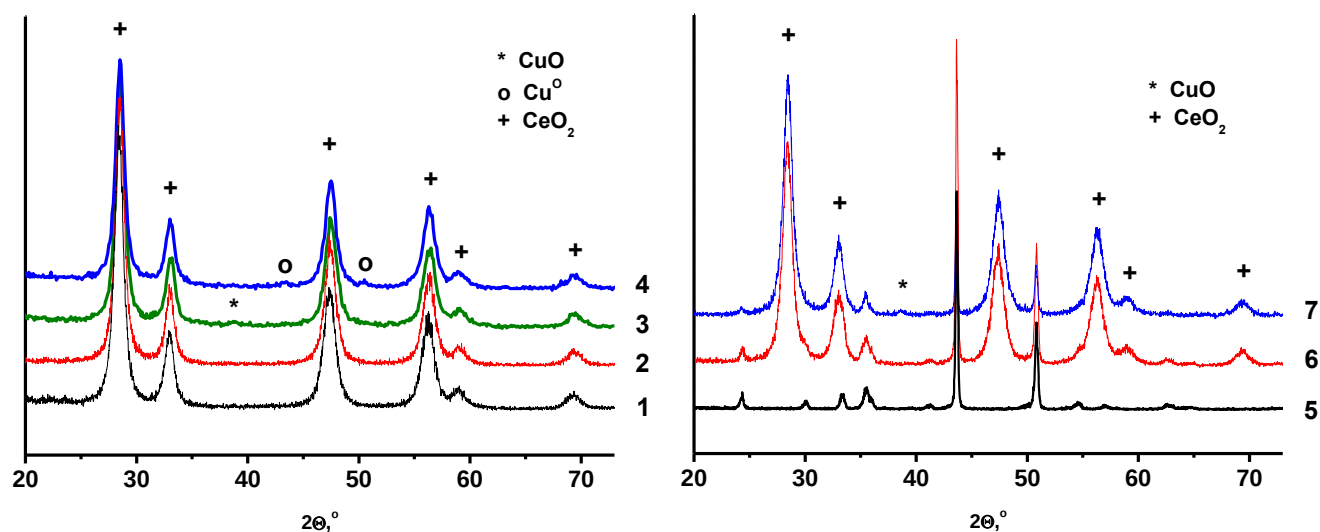


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы исходного CeO₂ (1), CeO₂ после прокаливании водной суспензии с поливиниловым спиртом (2), гранулированных 5Cu/CeO₂ катализаторов (до (3) и после (4) проведения реакции), пластины микрореактора (5), синтезированных в микроканалах покрытий носителя CeO₂ (6) и катализатора 5Cu/CeO₂ (7).

Таблица 4.1 – Физико-химические характеристики катализаторов и покрытий.

Образец	Фазовый состав, мас. %		Параметр ячейки a_{CeO_2} , Å	ОКР D_{CeO_2} , нм	ОКР D_{Cu} , нм	ОКР D_{CuO} , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² г ⁻¹
	CuO	Cu					
CeO ₂	-	-	5,416	8,5	-	-	86
CeO ₂ (C)	-	-	5,416	8,5	-	-	85
5Cu/CeO ₂ до реакции	~1	-	5,410	9,5	-	20-40	81
5Cu/CeO ₂ после реакции	-	~1	5,410	9,5	20-40	-	80
покрытие CeO ₂	-	-	5,416	8,5	-	-	
покрытие 5Cu/CeO ₂ до реакции	~1	-	5,410	9,5	-	20-40	

4.1.2 Каталитические свойства 5Cu/CeO₂ катализатора, нанесенного на стенки микроканалов

Как уже обсуждалось в Главе 1 и 3, наличие CO₂ и H₂O в водородсодержащей смеси вызывает значительное снижение каталитической активности оксидных медно-цериевых катализаторов в избирательном окислении CO. Поэтому все эксперименты, обсуждаемые в данном разделе, проводили в реформате (водородсодержащем газе в присутствии паров воды и углекислого газа).

На Рисунке 4.2 представлены зависимости выходной концентрации CO, конверсии O₂ и селективности от температуры при различных скоростях потока, которые были получены при исследовании микрореактора, на стенки каналов которого было нанесено 50 мг 5Cu/CeO₂ катализатора. Видно, что кривые смещались в область более высоких температур с увеличением объемной скорости. По мере повышения температуры концентрация CO снижалась, достигала минимума при оптимальной температуре и затем увеличивалась. При скорости потока 55000 см³г⁻¹ч⁻¹ эта оптимальная температура составляла 215 °С, что соответствовало выходной концентрации CO 1 ppm. При увеличении скорости потока до 220000, и далее до 440000 см³г⁻¹ч⁻¹ оптимальные температуры были 230 и 235 °С при [CO]_{выход} = 10 и 280 ppm, соответственно. При этих температурах наблюдалась полная конверсия кислорода на выходе из реактора при S_{CO} = 50%. Дальнейшее повышение температуры до 250 °С приводило к резкому увеличению концентрации CO на выходе до уровня ~500 ppm, с соответствующим снижением селективности до 47,5% при полной конверсии кислорода при всех скоростях потока.

На Рисунке 4.3 показаны зависимости выходной концентрации CO, конверсии O₂ и селективности от температуры реактора для входной концентрации CO 0,5, 1,0 и 2,0 об.% при постоянном мольном отношении O₂/CO = 1. Видно, что кривые [CO]_{выход} при различных [CO]_{вход} были схожими. По мере повышения температуры концентрация CO снижалась, достигала минимума при оптимальной температуре и затем увеличивалась. Оптимальные температуры, соответствующие минимальной концентрации CO между 1 и 2 ppm, достигались при 210, 220 и 230 °С, а интервал температур («рабочее окно»), в котором достигалась концентрация CO на выходе из реактора ниже 10 ppm, составлял 200-225, 205-235 и 210-240 °С при [CO]_{вход} = 0,5, 1,0 и 2,0 об.%, соответственно. Таким образом, кривые незначительно смещались в сторону более высоких температур с увеличением концентрации CO на входе в реактор.

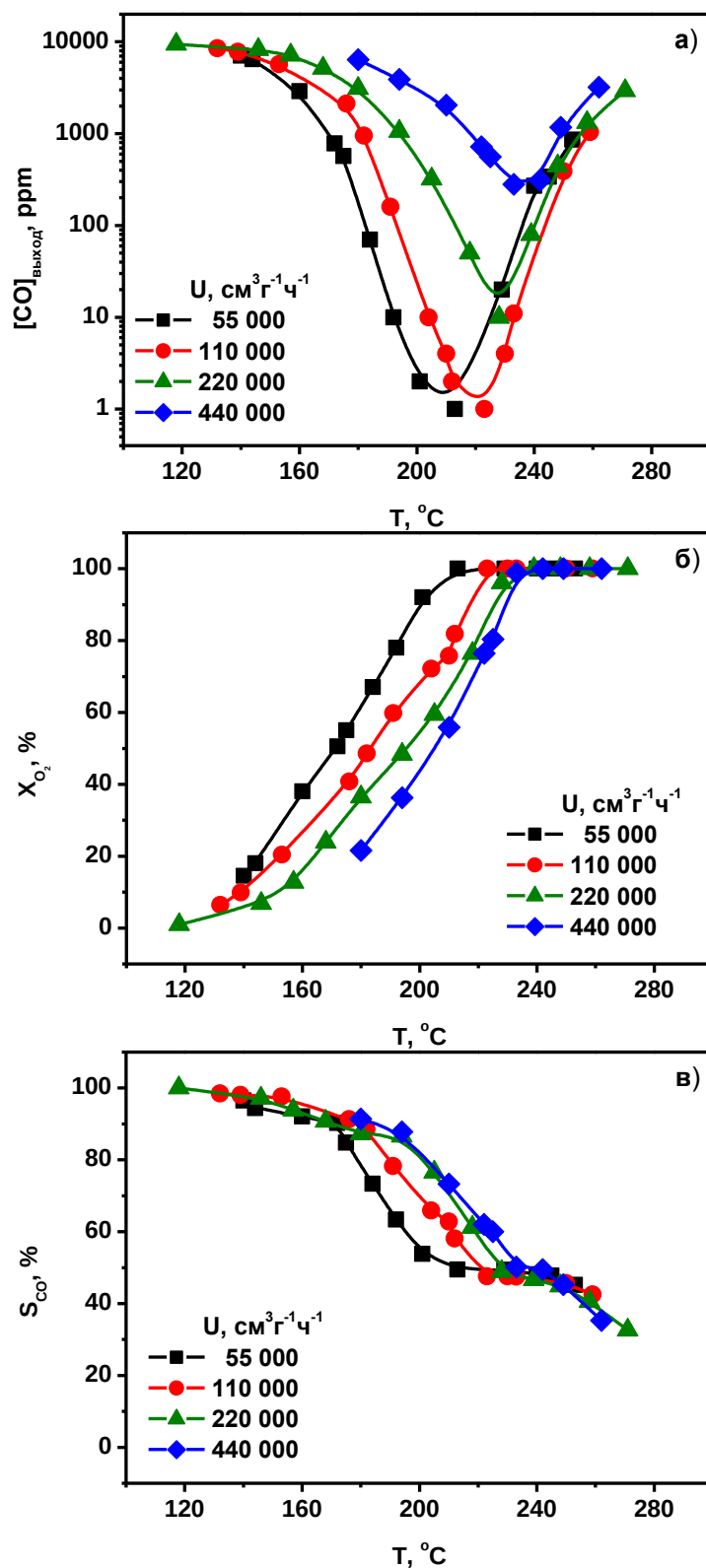


Рисунок 4.2 – Зависимости выходной концентрации CO (а), конверсии O_2 (б) и селективности (в) от температуры при протекании избирательного окисления CO в реформате на $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе ($m_{\text{кат}} = 50 \text{ мг}$). Состав исходной газовой смеси, об.%: 1 CO, 1 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He - баланс. Скорости потока: 55000–440000 $\text{cm}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

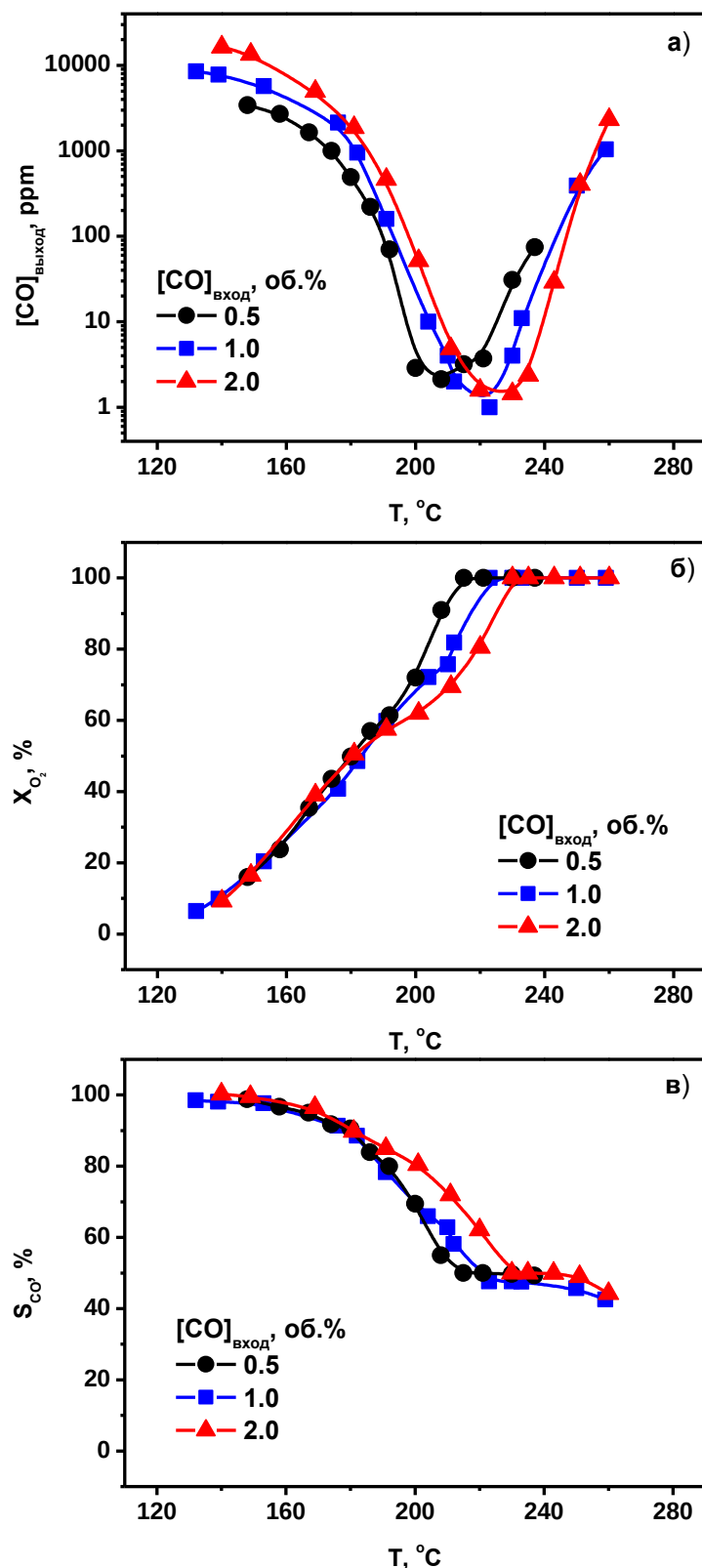


Рисунок 4.3 – Зависимости выходной концентрации CO (а), конверсии O₂ (б) и селективности (в) от температуры и $[\text{CO}]_{\text{вход}}$ при протекании избирательного окисления CO в реформате на 5Cu/CeO₂ катализаторе ($m_{\text{кат}} = 50$ мг). Состав исходной газовой смеси (об.%): 0,5-2 CO, 0,5-2 O₂, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He – баланс, $[\text{O}_2]_{\text{вход}}/[\text{CO}]_{\text{вход}} = 1$. Скорость потока: $110000 \text{ см}^3 \text{г}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

На Рисунке 4.4 приведены конверсии CO и O_2 и количество израсходованного CO ($\Delta[\text{CO}]$) и O_2 ($\Delta[\text{O}_2]$) в зависимости от температуры. При мольном отношении $\text{O}_2/\text{CO}=1$ увеличение концентрации CO на входе вызывало во всем исследованном диапазоне температуры пропорциональное увеличение количества CO , расходуемого в реакции окисления. В результате температурные зависимости конверсии CO были практически одинаковыми для всех трех концентраций CO . Температурные зависимости конверсии O_2 и селективности были одинаковыми при температурах ниже 190°C .

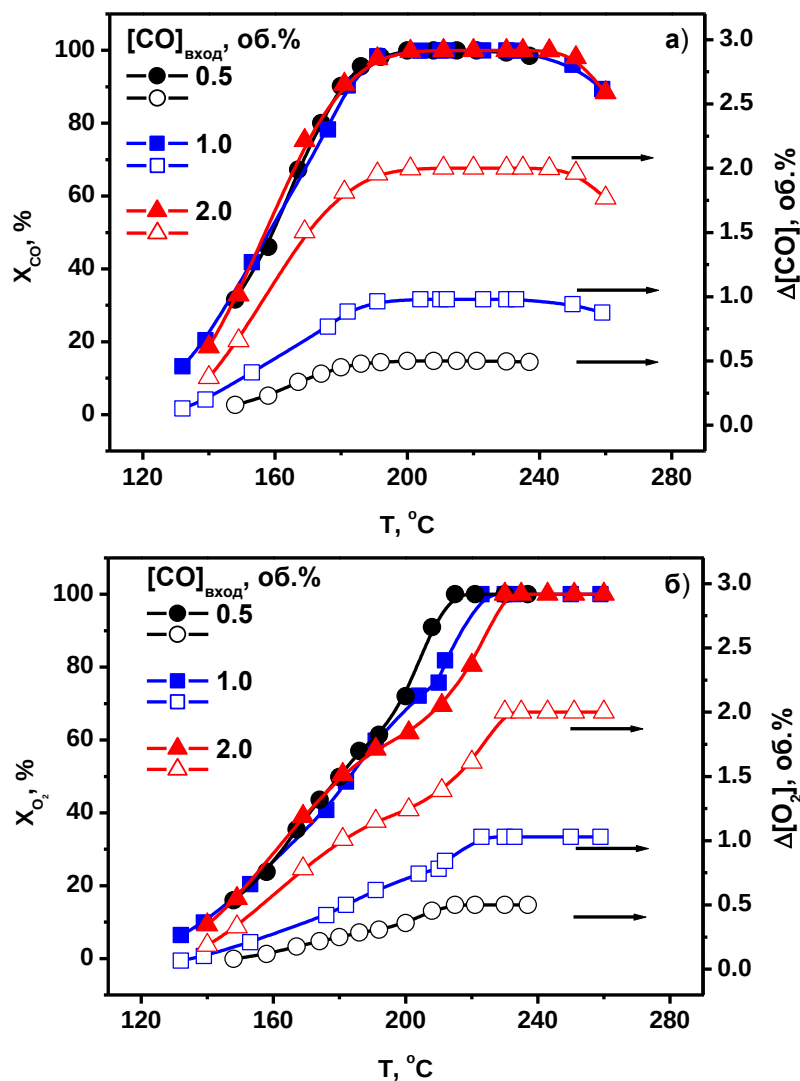


Рисунок 4.4 – Зависимости конверсии CO и O_2 и количества израсходованного CO ($\Delta[\text{CO}]$) и O_2 ($\Delta[\text{O}_2]$) от температуры при протекании избирательного окисления CO в реформате на $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе ($m_{\text{кат}} = 50$ мг). Состав исходной газовой смеси (об.%): 0,5-2 CO , 0,5-2 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He – баланс, $[\text{O}_2]_{\text{вход}}/[\text{CO}]_{\text{вход}}=1$. Скорость потока: $110000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Конверсия O_2 увеличивалась до 60%, а селективность снижалась со 100 до ~80% при этой температуре. Дальнейшее повышение температуры реактора до 210, 220 и 230 °C при входной концентрации CO 0,5, 1,0 и 2,0 об.%, соответственно, приводило к увеличению конверсии O_2 до 100% и снижению селективности до 50%. Обратим внимание, что для этих трех смесей реформата эти температуры соответствовали температурам, при которых были достигнуты минимальные концентрации CO на выходе. Конверсия CO составляла 98% при селективности 80% и температуре 190 °C. Это означало, что в реакционных смесях с $[CO]_{\text{вход}} = 0,5, 1,0$ и 2,0 об.% почти 0,2, 0,4 и 0,8 об.% O_2 оставалось непрореагировавшим, соответственно. Поскольку эти газовые смеси содержали двукратный избыток кислорода по отношению к стехиометрии реакции окисления CO, с дальнейшим увеличением температуры кислород в основном расходовался на окисление водорода, и только незначительная часть расходовалась на окисление монооксида углерода для снижения его концентрации до 1-2 ppm. Различные температуры, при которых была достигнута полная конверсия O_2 , указывают на то, что селективность в указанных условиях сильно зависит от температуры реакции, а не от концентрации кислорода. Аналогичные зависимости наблюдались в экспериментах при других $[CO]_{\text{вход}}$, мольных отношениях $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$ и объемных скоростях газовой смеси.

На Рисунке 4.5 показана выходная концентрация CO, количество израсходованного кислорода $\Delta[O_2]$ и селективность в зависимости от температуры при трех концентрациях O_2 на входе 0,6, 1,0 и 1,5 об.% и объемной скорости потока $110\,000\text{ см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$. Селективность составляла 100% при всех концентрациях O_2 ниже температуры 160 °C и снижалась до ~90% при повышении температуры. Минимальная $[CO]_{\text{выход}} = 100\text{ ppm}$ наблюдалась при 205 °C в реформате, содержащем 1 об.% CO при 1,2-кратном избытке кислорода по отношению к стехиометрии реакции окисления CO. Расход кислорода ($\Delta[O_2]$) составлял 0,6 об.%, указывая на то, что при этой температуре достигалась полная конверсия O_2 . Увеличение входной концентрации O_2 до 1,0 об.% позволяло снижать концентрацию CO на выходе ниже 10 ppm при 205 °C, $\Delta[O_2] = 0,75\text{ об.}\%$ и селективности 65%. Минимальная $[CO]_{\text{выход}} = 1\text{ ppm}$ достигалась при 225 °C, полной конверсии кислорода и селективности 50%. Дальнейшее повышение температуры реактора приводило к увеличению концентрации CO на выходе и снижению селективности при $X_{O_2} = 100\%$. При $[O_2]_{\text{вход}} = 1,5\text{ об.}\%$, $[CO]_{\text{выход}} \sim 10$ и 1 ppm достигались при 205 и 225 °C при потреблении 0,8 и 1,1 об.% O_2 , соответственно. Полная конверсия кислорода и селективность 33% наблюдались при 235 °C. Дальнейшее повышение температуры приводило к увеличению выходной концентрации CO и снижению селективности.

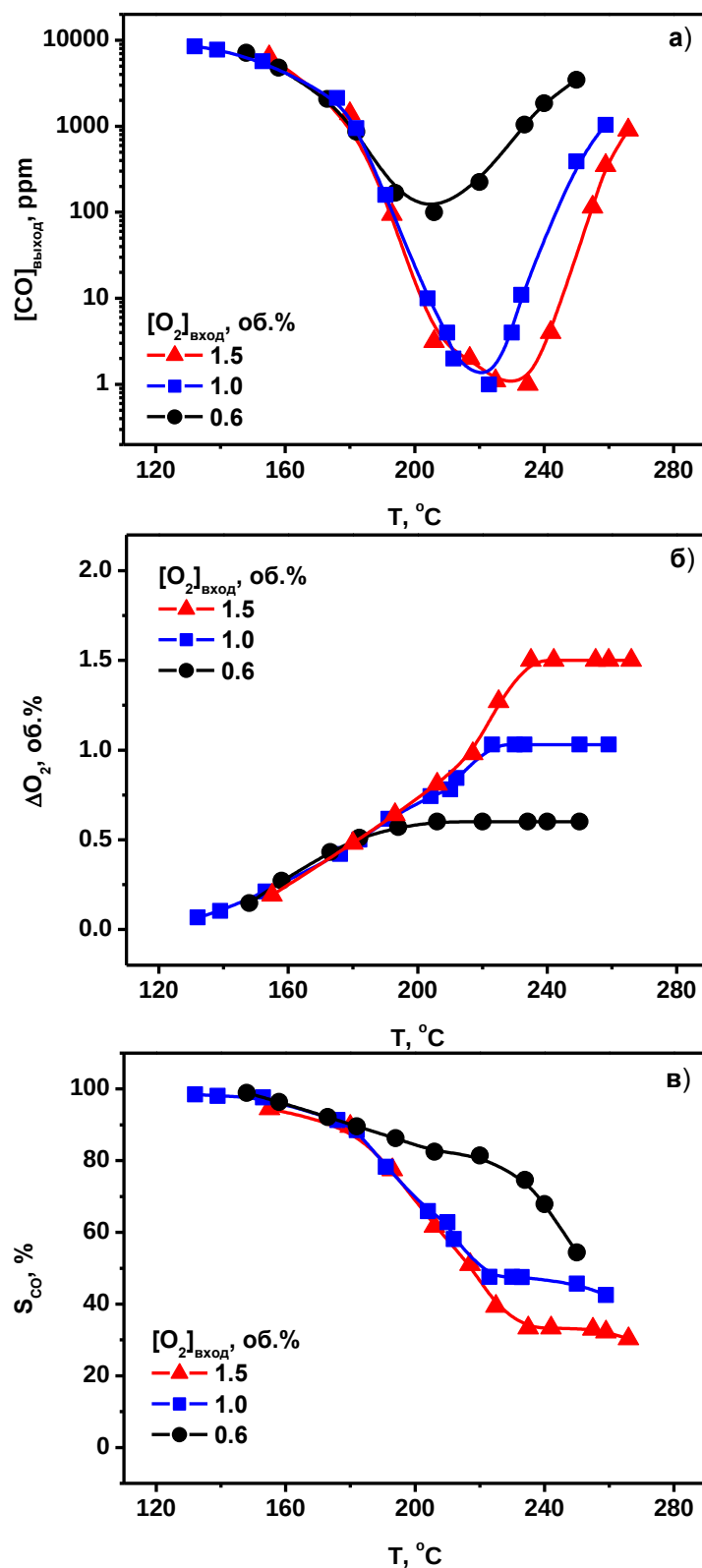


Рисунок 4.5 – Зависимости выходной концентрации CO, количества израсходованного O_2 ($\Delta[\text{O}_2]$) и селективности от температуры при протекании избирательного окисления CO в реформате на $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе ($m_{\text{кат}} = 50$ мг). Состав исходной газовой смеси, об.%: 1 CO, 0,6-1,5 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He – баланс. Скорость потока: $110000 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Полученные результаты, приведенные на Рисунке 4.5, свидетельствуют о том, что рабочее окно ИзбОк СО расширялось с увеличением концентрации кислорода в реакционной смеси на входе в микрореактор. Аналогичные зависимости выходной концентрации СО, расхода кислорода и селективности от температуры при различных входных концентрациях кислорода наблюдались и при других объемных скоростях реформата. Итак, при всех объемных скоростях подачи реформата и входной концентрации кислорода существовал температурный интервал, соответствовавший селективности 100%. По мере увеличения скорости потока минимальная концентрация СО на выходе увеличивалась, а оптимальная температура реактора, соответствовавшая минимальной концентрации СО, смещалась к более высоким значениям. Конверсия СО не зависела от его концентрации на входе в реактор, но зависела от соотношения входных концентраций O_2/CO . Увеличение $[O_2]_{\text{вход}}$ уменьшало минимальную выходную концентрацию СО и повышало оптимальную температуру. При конверсиях кислорода ниже 100% увеличение концентрации O_2 на входе не приводило к увеличению потребления кислорода и, следовательно, не изменяло селективность. Это было связано с тем, что скорости окисления как H_2 , так и СО не зависели от входной концентрации O_2 . Они зависели только от температуры. Таким образом, увеличение входной концентрации O_2 позволяло уменьшить концентрацию СО на выходе и расширить рабочее окно ИзбОк СО при сопутствующем снижении селективности. Значения температуры при минимальных концентрациях СО в зависимости от объемной скорости подачи реформата и входной концентрации O_2 приведены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Минимальные выходные концентрации СО ($[CO]_{\text{мин}}$) и соответствующая температура ($T_{\text{мин}}$) в зависимости от скорости потока реакционной смеси (U) и входной концентрации O_2 ($[O_2]_{\text{вход}}$) при протекании избирательного окисления СО на $5Cu/CeO_2$ катализаторе в микроканальном реакторе. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 СО, 0,6-1,5 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He - баланс.

$U, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$[O_2]_{\text{вход}}, \text{об.}\%$					
	0,6		1,0		1,5	
	$T_{\text{мин}}, ^\circ\text{C}$	$[CO]_{\text{мин}}, \text{ppm}$	$T_{\text{мин}}, ^\circ\text{C}$	$[CO]_{\text{мин}}, \text{ppm}$	$T_{\text{мин}}, ^\circ\text{C}$	$[CO]_{\text{мин}}, \text{ppm}$
55000	180	100	215	1	215	1
110000	205	100	225	1	225	1
220000			230	10	240	5
440000			235	280	250	100

Для наглядности на Рисунке 4.6 приведена зависимость ширины рабочего окна ИзбОк СО (ΔT_{10}) от объемной скорости и отношения $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$. Можно видеть, что ΔT_{10} становилось шире при более высокой концентрации кислорода и более низкой объемной скорости. Например, при концентрации кислорода 1,5 об.% ширина рабочего окна уменьшалась с 45 до 5 °С при увеличении объемной скорости с 55000 до 275 000 $\text{см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$.

В качестве оптимальных условий для глубокой очистки реформата от СО можно рекомендовать отношение начальных концентраций $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$ в диапазоне 1 – 1,5, объемную скорость подачи реформата до $\sim 220\,000\text{ см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$ и температуру реактора $\sim 190 - 240\text{ }^\circ\text{C}$. В этих условиях ширина температурного интервала (Рисунок. 4.6), в котором достигалась концентрация СО ниже 10 ppm, оставалась больше 20 °С, что позволит обеспечить требуемую глубину очистки в случае варьирования исходных параметров реформата, подаваемого в реактор для проведения очистки от монооксида углерода.

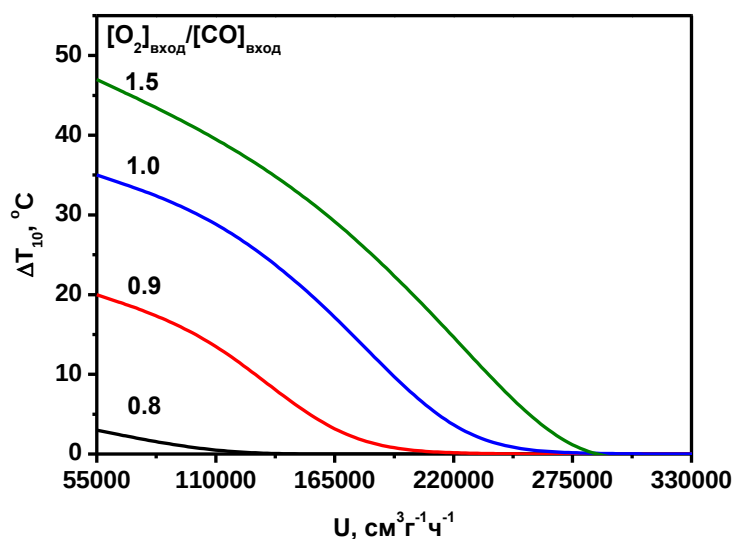


Рисунок 4.6 – Зависимость температурного интервала ΔT_{10} , в котором достигается концентрация СО ниже 10 ppm, от скорости потока (U) и отношения начальных концентраций $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$ при избирательном окислении СО в реформате в микрореакторах с 23 – 50 мг 5Cu/CeO₂ катализатора. Состав исходной газовой смеси, об.‰: 0,5-2,0 СО, 0,4-3 O₂, 57-65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He – баланс. T = 190-240 °С.

Для выяснения особенностей протекания реакций окисления водорода и обратной паровой конверсии СО на 5Cu/CeO₂ катализаторе был проведен ряд экспериментов в отсутствии СО в смесях, содержавших переменные количества O₂ (0,6-1,5 об.‰), 65 об.‰ H₂, 20 об.‰ CO₂, 10 об.‰ H₂O, He-баланс. Зависимости конверсии O₂ и выходной концентрации СО от объемной скорости потока показаны на Рисунке 4.7.

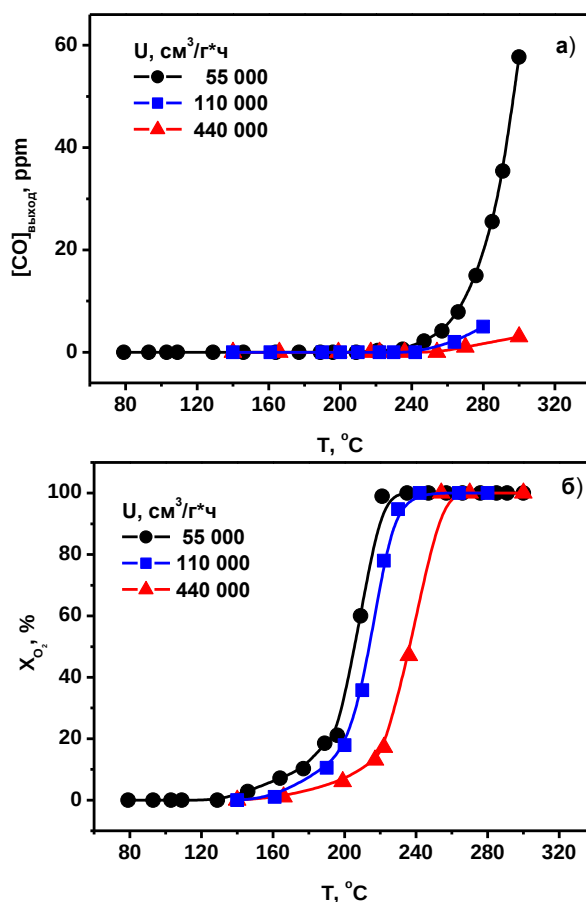


Рисунок 4.7 – Зависимость выходной концентрации CO (а) и конверсии O_2 (б) от температуры в реакции окисления H_2 в отсутствии CO . Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He - баланс. Скорость потока: 55000-440000 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{ч}^{-1}$.

Видно, что реакция окисления H_2 при объемной скорости подачи смеси 55000 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{ч}^{-1}$ начиналась при 140 $^\circ\text{C}$. Конверсия O_2 постепенно увеличивалась до ~20% при 190 $^\circ\text{C}$. Полная конверсия O_2 наблюдалась при 220 $^\circ\text{C}$. Образование CO в результате реакции обратной паровой конверсии CO наблюдали при температуре выше 240 $^\circ\text{C}$, при 300 $^\circ\text{C}$ концентрация монооксида углерода увеличивалась до 60 ppm. Увеличение объемной скорости смещало кривые конверсии O_2 в область более высоких температур, при этом концентрация CO на выходе из реактора была ниже уровня 10 ppm во всем исследованном интервале температур. Наиболее вероятно, для протекания реакции обратной паровой конверсии CO при температурах ниже 300 $^\circ\text{C}$ такие объемные скорости были слишком высокими. Кривые расхода O_2 , полученные при различных входных концентрациях O_2 , были аналогичны кривым, наблюдаемым в экспериментах в избирательном окислении CO . Как видно на Рисунка 4.8, окисление H_2 в смесях, содержавших входную концентрацию O_2 в диапазоне 0,6–1,5 об. %, начиналось при 180 $^\circ\text{C}$. Количество расходуемого на окисление водорода кислорода ($\Delta[\text{O}_2]$) было одинаковым для трех смесей с различными $[\text{O}_2]_{\text{вход}}$ при температуре до 240 $^\circ\text{C}$. Таким образом, количество окисленного водорода не зависело от концентрации O_2 в смеси. Это означает, что скорость реакции

окисления H_2 в отсутствие CO имела нулевой порядок по O_2 , при этом сильно зависела от температуры. Полная конверсия кислорода наблюдалась при 240 и 250 °C в смесях, содержащих 0,6 и 1,0 об.% O_2 , соответственно. В смеси, содержащей 1,5 об.% O_2 , 1 об.% O_2 расходовался на окисление 2 об.% H_2 при 250 °C. Но незначительное повышение температуры приводило к полной конверсии O_2 . Аналогичные зависимости в реакции окисления H_2 в отсутствие CO наблюдались и при других объемных скоростях потока газовой смеси.

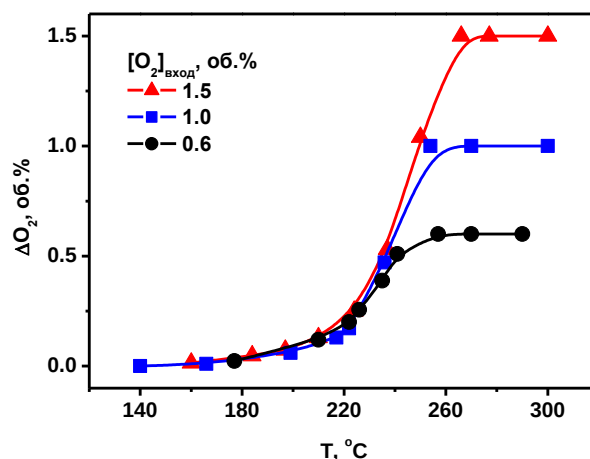


Рисунок 4.8 – Зависимость количества израсходованного O_2 ($\Delta[\text{O}_2]$) от температуры при протекании реакции окисления H_2 в отсутствие CO . Состав исходной газовой смеси (об.%): 0,6-1,5 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , He - баланс. Скорость потока $440000 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Наличие температурного интервала, в котором наблюдается 100% селективность в реакции ИзбОк CO на $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализаторе, и причину снижения селективности при высоких температурах можно пояснить, используя Рисунок 4.9, где приведены $\Delta[\text{CO}]$, $\Delta[\text{H}_2]$ и $\Delta[\text{O}_2]$ в зависимости от температуры. Эти кривые сопоставлены с температурными зависимостями $\Delta[\text{H}_2]$ и $\Delta[\text{O}_2]$ в реакции окисления H_2 в отсутствие CO . Можно видеть, что окисление CO в присутствии H_2 протекало уже при 120 °C, а окисление H_2 начиналось при 160 °C. В результате селективность была равна 100% при температурах ниже 160 °C (см. Рисунок 4.5). Полная конверсия O_2 достигалась при 210 °C, при этой температуре наблюдалась и наименьшая выходная концентрация CO . Расход водорода в отсутствие и в присутствии CO оставался неизменным до 210 °C. Другими словами, присутствие CO не влияло на скорость окисления H_2 . Как только концентрация O_2 снижалась ниже критического уровня, необходимого для одновременного окисления и CO , и H_2 в этих условиях, некоторая часть монооксида углерода уже не могла окислиться по причине отсутствия кислорода, что приводило к снижению конверсии CO при наблюдаемой полной конверсии O_2 .

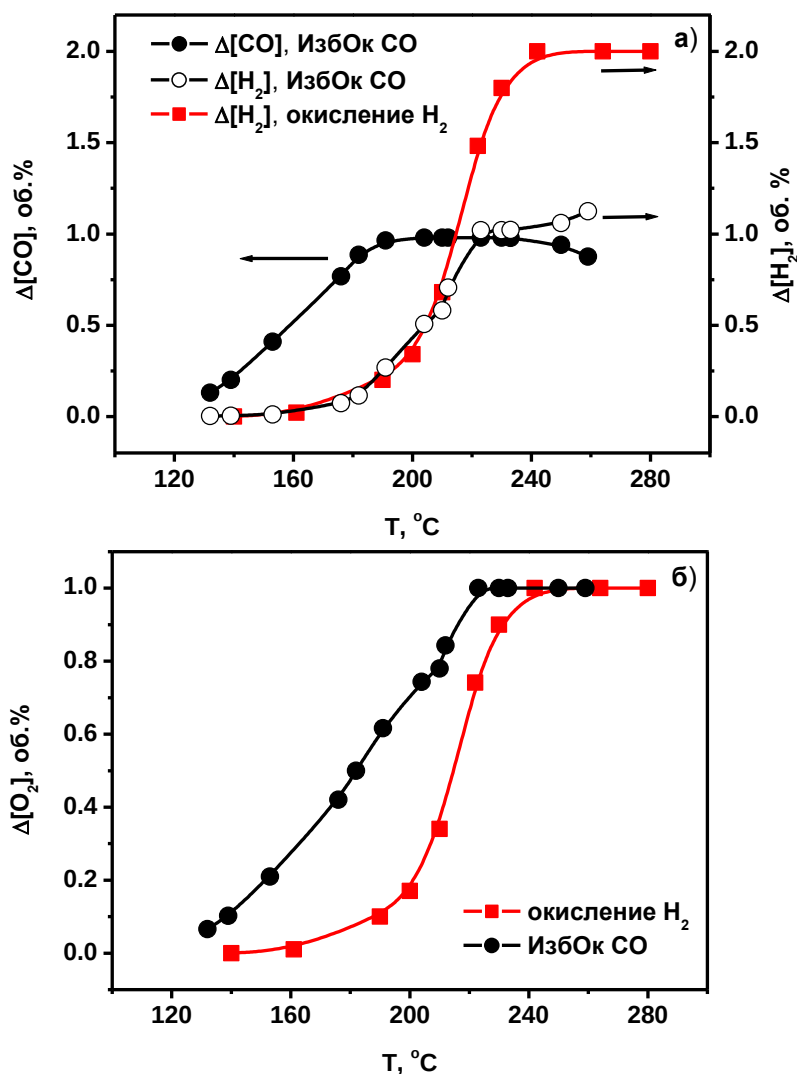


Рисунок 4.9 – Зависимость количества израсходованного СО ($\Delta[\text{CO}]$), H_2 ($\Delta[\text{H}_2]$) (а) и O_2 ($\Delta[\text{O}_2]$) (б) от температуры при протекании избирательного окисления СО и реакции окисления H_2 в отсутствии СО. Состав исходной газовой смеси при избирательном окислении СО, об. %: 1 СО, 1 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , Не – баланс. Состав исходной газовой смеси при окислении H_2 в отсутствии СО, об. %: 1 O_2 , 65 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , Не-баланс. Скорость потока: $110000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

При низких скоростях потока и при температуре около 300 °С реакция обратной паровой конверсии СО скорее всего также давала некоторый вклад в увеличение концентрации СО на выходе из реактора. Возможность протекания этой реакции была показана ранее на Рисунке 4.7.

4.1.3 Сравнение каталитических характеристик 5Cu/CeO₂ катализатора в проточном реакторе с неподвижным слоем и в микроканальном реакторе

В разделе 4.1.1 этой Главы было установлено, что текстурные и фазовые характеристики 5Cu/CeO₂ катализатора, приготовленного в виде гранул и нанесенного в виде покрытия на стенки микроканалов, являются сходными. Поэтому были проведены сравнительные

эксперименты в микрореакторе и в кварцевом проточном реакторе с гранулами катализатора с одинаковым составом и объемной скоростью подачи реформата. По проведенным оценкам, влияние внутренней и внешней диффузии было незначительно в используемых реакционных условиях ~ до 200 °С для обоих типов реакторов. Влияние массопереноса может стать существенным при температуре реактора выше 200 °С при больших конверсиях СО (это будет более детально обсуждаться в Разделе 4.1.5 данной Главы). Поэтому сравнение каталитической активности в обоих реакторах делалось на качественном уровне.

На Рисунке 4.10 представлены температурные зависимости выходной концентрации СО, конверсии O₂ и селективности в ИзбОк СО с катализатором 5Cu/CeO₂ в проточном реакторе с неподвижным слоем (гранулы катализатора диаметром 0,25 – 0,5 мм были смешаны с 200 мг частицами кварца такого же размера) и в микроканальном реакторе. Масса катализатора в обоих реакторах составляла 50 мг. Видно, что до температуры 180 °С в проточном реакторе с неподвижным слоем достигалась более низкая выходная концентрация СО, более высокая конверсия O₂ и более низкая селективность по сравнению с микроканальным реактором. Минимальная концентрация СО, достигаемая в проточном реакторе с неподвижным слоем, составляла 15 ppm при 205 °С, в то время как концентрация СО на выходе микроканального реактора была намного ниже 10 ppm в диапазоне температур 190-240 °С.

Возможное объяснение наблюдаемых зависимостей заключается в том, что слой катализатора в микроканальном реакторе находился в прямом контакте с металлической подложкой с высокой теплопроводностью. Тепло, выделяемое во время реакции окисления, очень быстро отводилось из зоны реакции, и катализатор находился в изотермических условиях по всей длине микроканалов. В реакторе с гранулами катализатора максимальная разница температур не превышала 5 °С вдоль центральной линии реактора. Однако теплопроводность кварца довольно низкая, что могло приводить из-за недостаточной скорости отвода тепла к локальным перегревам в гранулах катализатора.

Для проверки предположения о влиянии теплопереносом в реакторе с неподвижным слоем с гранулированным катализатором был применен критерий Мирса [413]:

$$\frac{r_{eff} |-\Delta_r H| d_{part}}{hT} < 0,3 \frac{RT}{E_a}, \quad (4.1)$$

где r_{eff} - наблюдаемая (эффективная) скорость реакции, $\Delta_r H$ - энтальпия реакции, h - коэффициент теплообмена газ-твердое вещество, d_{part} - диаметр гранулы, E_a - энергия активации, R - газовая постоянная, и T - температура газовой смеси, прилегающей к грануле.

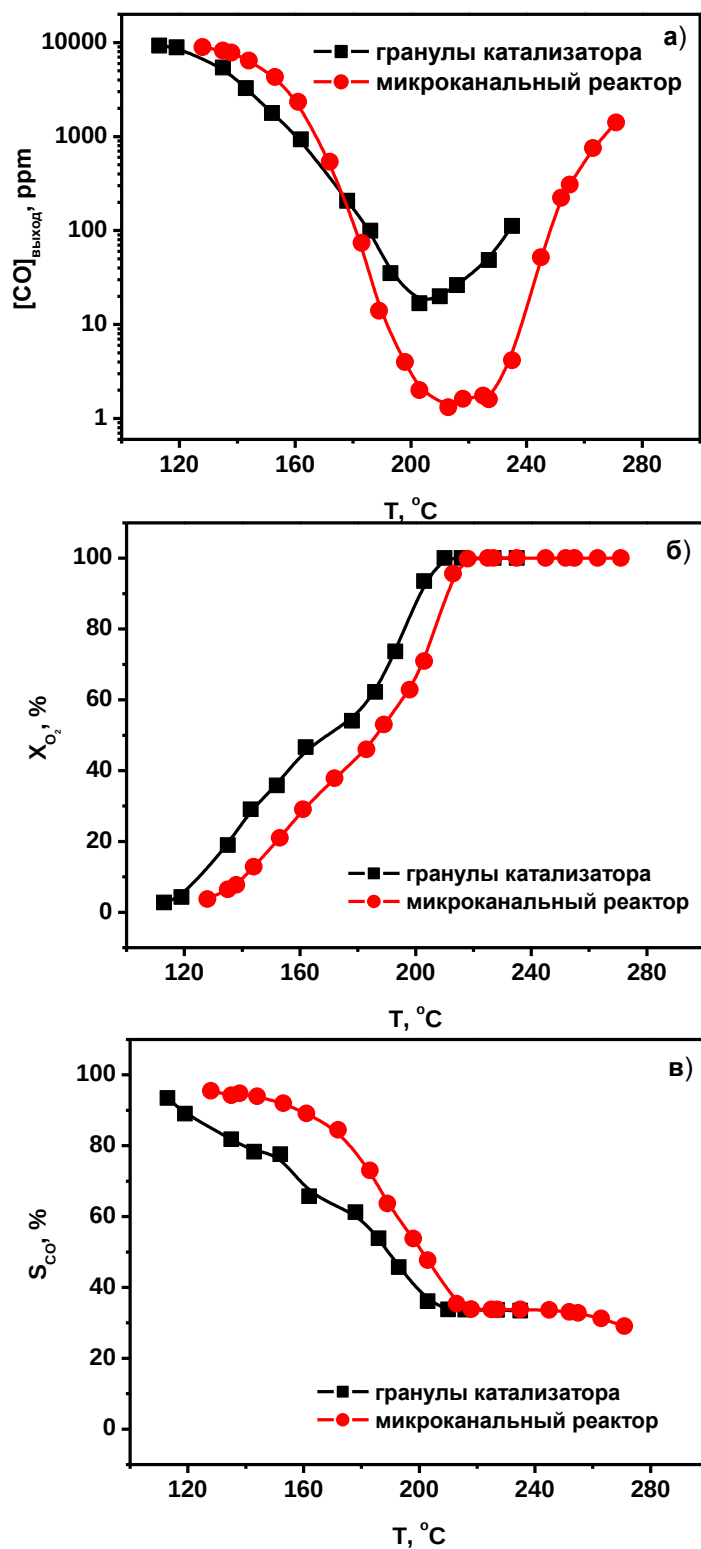


Рисунок 4.10 – Зависимости выходной концентрации CO (а), селективности (б) и конверсии кислорода (в) от температуры при протекании реакции избирательного окисления CO реформате в микрореакторе с 50 мг 5Cu/CeO₂ катализатора и в кварцевом реакторе с 50 мг гранул этого катализатора (диаметр гранул 0,25 – 0,5 мм). Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 2,25 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 55000 см³ г⁻¹ ч⁻¹.

Согласно проведенной оценке, левая сторона становится больше, чем правая, для температур выше 170 °С, что указывает на возможность образования горячих точек. В этом случае тепло, выделяемое в реакции избирательного окисления СО, может стимулировать окисление Н₂ и облегчать окисление СО; следовательно, наблюдаемая активность катализатора может быть выше, но селективность будет ниже. При более высоких температурах и все еще недостаточных скоростях отвода тепла слабоэндотермическая реакция обратной паровой конверсии СО может ускоряться, используя тепло, выделяемое реакциями окисления СО и Н₂.

4.1.4 Математическая модель избирательного окисления СО и кинетика реакций окисления СО и Н₂

В условиях глубокой очистки реформата в зависимости от типа катализатора возможно протекание следующих реакций: окисление СО, окисление Н₂, обратная паровая конверсия СО, метанирование СО и СО₂, а также отложение углерода на катализаторе. Согласно литературным данным (см. Главу 1) и результатам исследований, описанным в разделе 3.1 Главы 3 и данной Главе, на оксидных медно-цериевых катализаторах метанирование оксидов углерода и отложение углерода не наблюдали. Реакция обратной паровой конверсии СО с заметной скоростью протекает лишь при температурах выше 250 °С. Основными реакциями были реакции окисления СО и Н₂. В разделе 4.1.2 данной Главы было показано, что СО не оказывает влияния на протекание реакции окисления Н₂, при этом обе реакции окисления СО и окисления Н₂ идут с поглощением общего реагента – кислорода. Это наблюдение согласуется с литературными данными [177, 414], а учитывая то, что водород в смеси находился в большом избытке, и его концентрация в процессе ИзбОк СО практически не изменялась, то для построения математической модели было сделано допущение, что реакции окисления СО и Н₂ в условиях избирательного окисления монооксида углерода в реформате протекают параллельно и независимо.

Для описания кинетики, а именно наблюдаемых скоростей реакций окисления Н₂ и СО, были использованы степенные уравнения с константами скорости в Аррениусовской форме:

$$w_{\text{CO}} = -k_{\text{CO}}^0 \exp\left(-\frac{E_a^{\text{CO}}}{RT}\right) P_{\text{CO}}^a P_{\text{O}_2}^b, \quad (4.2)$$

$$w_{\text{H}_2} = -k_{\text{H}_2}^0 \exp\left(-\frac{E_a^{\text{H}_2}}{RT}\right) P_{\text{O}_2}^n. \quad (4.3)$$

Отметим, что для скорости реакции окисления водорода (уравнение 4.3) порядок по Н₂ равен нулю, так как он присутствовал в большом избытке и в ходе реакции его концентрация

практически не изменялась. Для определения порядков реакций по реагентам (a, b, n), энергий активации (E_a^{CO} , $E_a^{H_2}$) и предэкспоненциальных множителей (k_{CO}^0 , $k_{H_2}^0$) была проведена серия кинетических экспериментов, которые проводили в микроканальном реакторе с 50 мг катализатора (толщина каталитического покрытия ~40 мкм) в смесях, состав которых приведен в Таблице 4.3, варьируя концентрацию CO или O₂. Кинетические параметры реакций окисления CO и H₂ определяли в температурных интервалах 130 – 170 °С и 190 – 220 °С, соответственно, при объемной скорости подачи газовой смеси 66000 – 660000 см³·г⁻¹·ч⁻¹ для поддержания степени превращения реагентов менее 10 %.

Таблица 4.3 – Кинетические параметры реакций окисления CO и H₂ на оксидных медно-цериевых катализаторах.

Состав смеси, кПа					Кинетические параметры*					Ссылка
					Окисление СО			Окисление Н ₂		
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>E</i> _а , кДж/моль	<i>n</i>	<i>E</i> _а , кДж/моль	
СО	О ₂	СО ₂	Н ₂ О	Н ₂						
0,14–5,2	0,5–3,1	20	10	50	0,9	0	86	0	151	Данная работа
0,5–4,0	0,5–4,0	4–16	4–20	10–50	0,91	0	94	0	142	[177]

*a – порядок реакции по CO; b, n – порядки реакций по O₂.

Из оценки числа Рейнольдса ($Re = \sim 10$) следовало, что в условиях эксперимента в канале микрореактора реализовывалось ламинарное течение потока реакционной смеси. Характерное расстояние (X), на которое может диффундировать молекула CO за время пребывания в реакторе (τ), ($X = \sqrt{D_{CO}\tau}$) составляло ~1 мм, что превышало радиус канала микрореактора, поэтому влияние "проскока" реакционной смеси на наблюдаемые характеристики было незначительно. Кроме того, для реакций окисления CO и H₂ число Вейс-Пратера составляло величину ~0,02, что значительно меньше 1. Это, согласно работе [415], свидетельствовало о протекании реакций в кинетической области.

В Таблице 4.3 приведены полученные значения кинетических параметров. Видно, что скорости реакций окисления CO и H₂ не зависели от парциального давления кислорода. Порядки обеих реакций по кислороду были равны нулю. Порядок реакции окисления монооксида углерода по CO оказался равным 0,9, т.е. близким к единице. Энергия активации реакции окисления CO составляла 86 кДж/моль, а реакции окисления H₂ – 151 кДж/моль. В Таблице 4.3 также приведены литературные данные [177], полученные в близких экспериментальных условиях. Видно, что определенные из экспериментов и литературные значения кинетических параметров были близки друг к другу.

Таким образом, скорости реакций окисления CO и H₂ на 5Cu/CeO₂ катализаторе записываются следующими выражениями:

$$W_{CO} = 5,3 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right) P_{CO}^{0,9} P_{O_2}^0 \text{ моль } M_{\text{кат}}^{-3} \text{ с}^{-1} \quad (4.4)$$

$$W_{H_2} = 8,2 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{151000}{RT}\right) P_{O_2}^0 \text{ моль } M_{\text{кат}}^{-3} \text{ с}^{-1}, \quad (4.5)$$

где парциальные давления P_{CO} и P_{O₂} имели размерность кПа, R = 8,31 Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Для моделирования работы микроканального реактора в избирательном окислении CO в водородсодержащих смесях была использована квазигомогенная модель изотермичного реактора идеального вытеснения, в котором протекают две реакции окисления CO и H₂. В стационарном режиме работы такого реактора в отсутствии температурных и концентрационных градиентов в слое катализатора, а также пренебрегая изменением объема реакционной смеси, уравнения материального баланса по CO и O₂ можно записать следующим образом:

$$\frac{dP_{CO}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} W_{CO} \quad (4.6)$$

$$\frac{dP_{O_2}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} \cdot \frac{1}{2} (W_{CO} + W_{H_2}), \quad (4.7)$$

где W_{CO} и W_{H₂} – скорости реакций окисления CO (уравнение 4.4) и H₂ (уравнение 4.5); S – суммарная площадь сечения 14 каналов микрореактора; $U(T) = U_0 \frac{T}{298}$ – объемная скорость потока в реакторе, U₀ – объемная скорость потока, измеренная при стандартных условиях; x – координата по длине реактора; P_{CO} и P_{O₂} – парциальные давления реагентов.

Решения системы уравнений (4.6) и (4.7) были найдены численно с помощью программного пакета MathCad 14. Интегрирование проводили по всей длине реактора (2,5 см) при следующих граничных условиях: парциальные давления CO, H₂ и O₂ на входе в реактор были равны их начальным давлениям. Расчеты проводили при типичном для избирательного окисления CO составе водородсодержащей смеси, об. %: 1,5 CO, 1,6 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂ и He – баланс; при атмосферном давлении в интервале температур 150 – 250°C.

На Рисунке 4.11 представлены экспериментальные и рассчитанные зависимости конверсии CO, O₂ и селективности от температуры при протекании избирательного окисления CO в реформате в микрореакторе с 5Cu/CeO₂ катализатором.

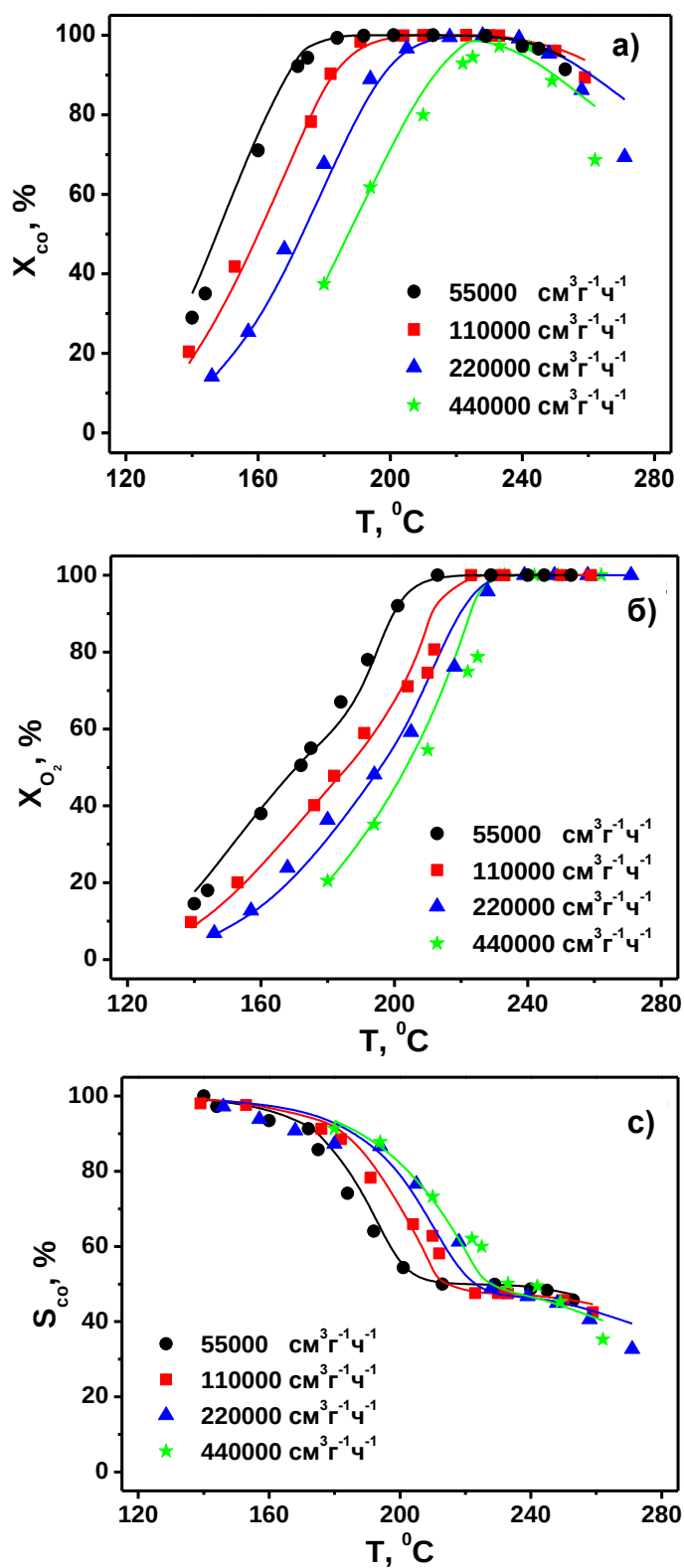


Рисунок 4.11 – Зависимости конверсии CO (а), O₂ (б) и селективности (в) от температуры при протекании избирательного окисления CO в реформате в микрореакторе с 50 мг 5Cu/CeO₂ катализатора. Точки – эксперимент, линии – расчет. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 1,6 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорости потока: 55000, 110000, 220000, 440000 $\text{см}^3 \Gamma^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Видно, что расчеты удовлетворительно описывали экспериментальные результаты. Отклонения наблюдались в области высоких конверсий при высоких температурах, т.е. там, где выходные концентрации СО были ниже 100 ppm. В этой области модель предсказывала значительно более низкие (примерно на порядок) выходные концентрации СО. Такие различия могут быть связаны со сделанными допущениями: пренебрежением влиянием процессов массопереноса, отличием в этих условиях реальной кинетики от упрощенной модели, использованной для расчетов, и отсутствием учета протекания реакции обратной паровой конверсии СО. Тем не менее, предложенная макрокинетическая модель удовлетворительно описывала экспериментальные данные и может быть использована для выполнения моделирования реакторов.

4.1.5 Оптимальная толщина каталитического покрытия: оценка влияния внутренней диффузии на протекание реакций

Вполне ожидаемо, что увеличение количества катализатора в микрореакторе (увеличение толщины каталитического покрытия в каналах) должно приводить к росту производительности реактора. С другой стороны, с увеличением толщины каталитического покрытия эффективность использования катализатора, например, из-за внутридиффузионного торможения может уменьшаться. Поэтому для оптимизации характеристик каталитического покрытия была проведена оценка влияния внутренней диффузии на процесс избирательного окисления СО в микроканальных реакторах с 5Cu/CeO₂ катализатором.

Диффузия компонента смеси, если его концентрация мала по сравнению с другими соединениями, обычно описывается вторым законом Фика. При избирательном окислении СО концентрации СО и О₂ малы, и для описания их диффузии в пористом пространстве катализатора был также использован второй закон Фика. Как было показано в предыдущем разделе данной Главы, процесс избирательного окисления СО может быть описан двумя параллельно протекающими независимыми реакциями окисления СО и Н₂, поэтому для стационарного изотермического режима протекания ИзбОк СО в пористом слое катализатора, нанесенного на стенки цилиндрического канала микрореактора, уравнения материального баланса по СО и О₂ с учетом процесса диффузии можно записать следующим образом:

$$\frac{D_{CO}^{eff}}{RT} \left(\frac{d}{dr} \left(\frac{dP_{CO}}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{dP_{CO}}{dr} \right) - W_{CO} = 0 \quad (4.8)$$

$$\frac{D_{O_2}^{eff}}{RT} \left(\frac{d}{dr} \left(\frac{dP_{O_2}}{dr} \right) + \frac{1}{r} \frac{dP_{O_2}}{dr} \right) - \frac{1}{2} (W_{CO} + W_{H_2}) = 0 \quad (4.9)$$

где r – радиус канала, D_{CO}^{eff} , $D_{O_2}^{eff}$ (m^2/c) – эффективные коэффициенты диффузии CO и O_2 , соответственно; W_{CO} и W_{H_2} – скорости реакций окисления CO (уравнение 4.4) и H_2 (уравнение 4.5). Граничные условия для уравнений (4.8) и (4.9): парциальные давления реагентов у поверхности каталитического покрытия ($r = R_1$ – радиус микроканала с нанесенным покрытием) соответствуют давлениям в газовой фазе, $P_{CO} = P_{CO(gaz)}$, $P_{O_2} = P_{O_2(gaz)}$; первые производные парциальных давлений реагентов у стенок микроканала ($r = R_2$ – радиус микроканала без каталитического покрытия) $\frac{dP_{CO}}{dr} = 0$, $\frac{dP_{O_2}}{dr} = 0$. Для микроканальных реакторов, изученных в работе (см. раздел 2.1.2.2 Главы 2), $R_2 = 250$ мкм, $R_1 = 210-230$ мкм, так как по проведенной оценке толщина каталитического покрытия ($h = R_2 - R_1$) в зависимости от нанесенного количества катализатора изменялась в интервале 20–40 мкм. В расчетах использовали фиксированный размер $R_2 = 250$ мкм и варьировали h от 0 до 100 мкм.

Для решения системы уравнений (4.8) и (4.9) необходимо было определить эффективные коэффициенты диффузии CO и O_2 в порах катализатора. Очевидно, что значения эффективных коэффициентов диффузии зависят от текстуры катализатора. Поэтому методами ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции/десорбции азота были изучены текстурные характеристики 5Cu/CeO₂ катализатора.

На Рисунке 4.12 представлены зависимости объема вдавленной ртути от диаметра пор и распределение пор по размерам для катализатора 5Cu/CeO₂ до и после реакции. Видно, что полученные зависимости близки, иными словами, реакционная смесь не оказывала влияние на текстуру катализатора.

Как видно из Рисунка 4.12а, при диаметре пор $D = 500$ нм и выше объем вдавленной ртути практически не изменялся, следовательно такие крупные поры отсутствовали в катализаторе. Объем вдавленной ртути возрастал по мере уменьшения диаметра пор, начиная с 500 нм. Распределение пор по размерам в области мезопор, определенное методом ртутной порометрии и из десорбционной ветви изотермы низкотемпературной адсорбции азота, практически совпадали (Рисунок 4.12б). Максимум наблюдался при $D = 10$ нм. Общий объем пор для катализатора составлял $\sim 0,2$ см³/г. Основной вклад давали поры диаметром менее 20 нм, около трети от общего объема пор относилось к порам диаметром 20 – 500 нм. В Таблице 4.4 приведены усредненные текстурные характеристики 5Cu/CeO₂ катализатора.

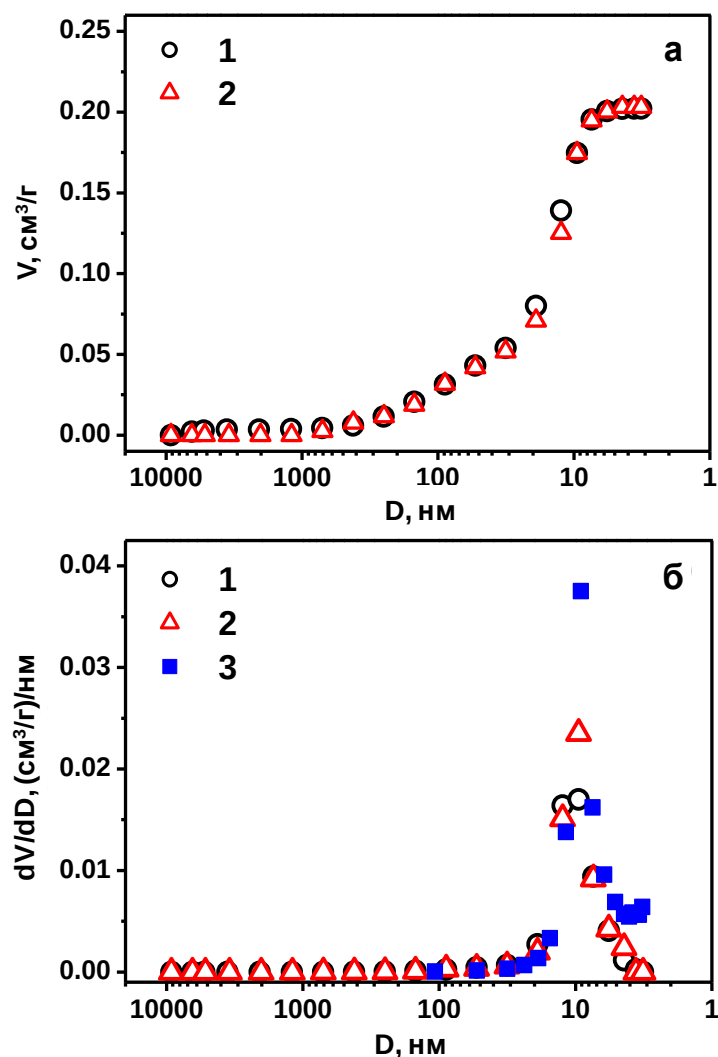


Рисунок 4.12 – а) Зависимость объема вдавленной ртути от размера пор для катализатора 5Cu/CeO₂ до (1) и после (2) реакции ИзбОк СО. б) Распределение пор по размерам для катализатора 5Cu/CeO₂ до (1) и после (2) реакции, измеренное методом ртутной порометрии, и для катализатора после реакции, найденное из десорбционной ветви изотермы низкотемпературной адсорбции азота (3).

Таблица 4.4 – Текстуальные характеристики 5Cu/CeO₂ катализатора.

Характеристика	катализатор до реакции	катализатор после реакции
Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м²/г	80	77
Объем пор $V_{пор}$, см³/г	0,2	0,2
Средний диаметр пор $d_{пор}$, нм	46	46
Пористость ε	0,6	0,6
Извилистость τ	2	2

Полученные текстурные характеристики (Таблица 4.4 и Рисунок 4.12) были использованы для оценки коэффициентов диффузии CO и O₂ в условиях избирательного окисления CO. Как следует из Рисунка 4.12б, распределение пор по размеру оказалось достаточно широким, при этом длина свободного пробега молекул CO и O₂ 50 – 60 нм близка к среднему диаметру пор 46 нм (Таблица 4.4), поэтому однозначно определить, какой вид диффузии был преобладающим, Кнудсеновская или молекулярная, не представлялось возможным. Вероятно, процесс протекал в переходной области. Поэтому эффективный коэффициент диффузии был оценен суммированием по всем диаметрам пор катализатора по формуле [416]:

$$D_i^{eff} = \frac{\rho}{\tau} \sum_{r=0}^{r=\infty} \frac{\Delta V_g}{(1/D_i^{mol}) + (1/D_i^{Kn}(r_{pore}))}, \quad (4.10)$$

где ΔV_g – объем пор радиусом от r_{pore} до $r_{pore} + \Delta r_{pore}$; ρ – плотность катализатора; τ – извилистость пор; D_i^{mol} – молекулярный коэффициент диффузии; $D_i^{Kn}(r_{pore})$ – коэффициент диффузии Кнудсена в порах радиуса r_{pore} .

D_i^{mol} и $D_i^{Kn}(r_{pore})$ [416, 417], рассчитывали по уравнениям:

$$D_i^{mol} = \frac{1}{3} \lambda_i U_i \quad (4.11)$$

$$D_i^{Kn}(r_{pore}) = \frac{2}{3} r_{pore} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (4.12)$$

где $\lambda_i \approx U_i / \sum_j \sigma_{ij} \bar{U}_{ij} n_j$ – длина свободного пробега молекулы диффундирующего вещества в реакционной смеси, $U_i = \sqrt{8RT / \pi M_i}$ – средняя тепловая скорость молекулы диффундирующего i-го вещества с молярной массой M_i , σ_{ij} – газокинетическое сечение столкновения молекул i и j (взяты из [418]), $\bar{U}_{ij} = \sqrt{8RT(M_i + M_j) / \pi M_i M_j}$ – средняя относительная тепловая скорость молекул i и j, n_j – концентрация молекул вещества j. При расчетах учитывали парные коэффициенты диффузии всех присутствовавших в смеси веществ (CO, O₂, H₂, CO₂, H₂O, He).

Влияние внутренней диффузии на протекание реакции характеризовали фактором эффективности использования внутренней поверхности катализатора (η_{CO}), который определяли как отношение скорости с учетом диффузионного торможения ($W_{CO}(r)$) к скорости в отсутствии диффузионного торможения (W_{CO}):

$$\eta_{CO} = \frac{2\pi \int_{R_1}^{R_2} W_{CO}(r) r dr}{\pi h (R_2 + R_1) W_{CO}} \quad (4.13)$$

Обратим внимание на то, что поскольку реакция окисления водорода имела нулевой порядок по кислороду, а водород находился в значительном избытке по сравнению с другими реагентами, то в условиях протекания реакции избирательного окисления CO $\eta_{H_2} \approx 1$ за исключением тех случаев, когда концентрация кислорода снижалась до нуля.

Решения системы уравнений (4.8) и (4.9) были найдены численно с помощью программного пакета Comsol 3.5a. Расчеты проводили при типичном для избирательного окисления CO составе водородсодержащей смеси, об. %: 1 CO, 1,5 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂ и He – баланс, при атмосферном давлении и интервале температур 150 – 230 °C.

На Рисунке 4.13 представлены результаты расчета, а именно, зависимость η_{CO} при разных температурах от толщины нанесенного на стенки цилиндрического канала каталитического покрытия. Видно, что увеличение толщины покрытия приводило к снижению η_{CO} , при этом с увеличением температуры наблюдалось более резкое уменьшение η_{CO} от h . Например, при толщине покрытия 40 мкм при $T = 170$ °C степень использования катализатора была почти максимальная, $\eta_{CO} \sim 0,95$, тогда как при $T = 230$ °C фактор эффективности снижался в два раза: $\eta_{CO} \sim 0,5$. При толщине покрытия ~ 20 мкм во всем интервале температур достигалась степень использования катализатора $\eta_{CO} > 0,8$.

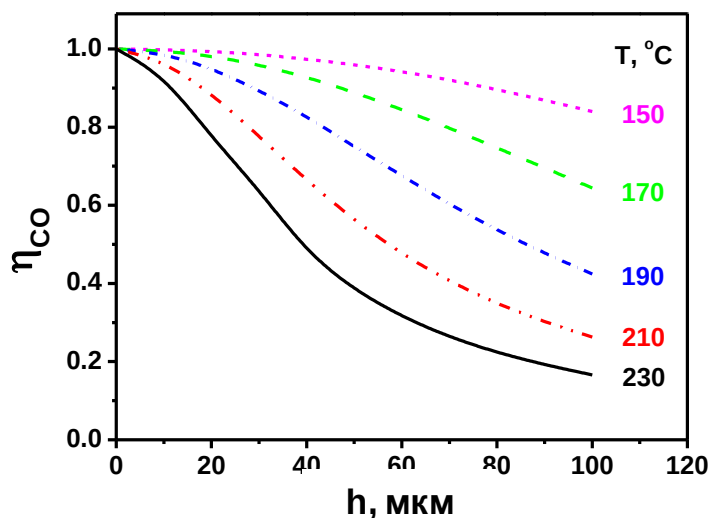


Рисунок 4.13 – Зависимость фактора эффективности использования внутренней поверхности катализатора (η_{CO}) при разных температурах от толщины каталитического покрытия (h) в условиях избирательного окисления CO в микрореакторе с 5Cu/CeO₂ катализатором. Состав реакционной смеси, об. %: 1 CO, 1,5 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

Таким образом, проведенные систематические исследования реакции избирательного окисления CO в микроканальных реакторах с толщиной пленки нанесенного 5Cu/CeO₂ катализатора ~ 20 – 40 мкм, показали, что все образцы обеспечивали при $T \approx 190$ – 230 °C

глубокую очистку реформата от СО. Согласно результатам моделирования реакции ИзбОк СО фактор эффективности использования внутренней поверхности катализатора $\eta_{\text{СО}}$ изменялся в интервале 0,95 – 0,5. Поскольку $\eta_{\text{Н}_2} \approx 1$ для реакции окисления Н_2 , который не зависел от толщины каталитического покрытия, то увеличение толщины каталитического покрытия будет приводить к снижению селективности процесса. Кроме этого, увеличение количества наносимого катализатора (толщины покрытия) приводило к существенному снижению его механической прочности. Учитывая эти факторы и влияние внутридиффузионного торможения, оптимальная толщина пленки $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора, нанесенной на поверхность каналов микрореактора, составляет $h \sim 20 - 30$ мкм.

4.2 Исследование работы блока микроканальных реакторов

В предыдущем разделе этой главы было показано, что использование микроканальных реакторов с нанесенным слоем $5\text{Cu}/\text{CeO}_2$ катализатора для проведения реакции избирательного окисления СО позволяет эффективно проводить глубокую очистку реформата от монооксида углерода. С целью масштабирования и выяснения возможности применения микрореакторов для очистки водородсодержащих смесей от СО для питания энергоустановок на основе ПОМТЭ мощностью ~ 100 Вт был изготовлен и испытан реакторный блок, состоящий из 26 параллельно соединенных микрореакторов. Конструкция блока микрореакторов описана в разделе 2.1.1.2. Главы 2. Ниже приведены результаты проведенных испытаний.

4.2.1 Влияние температуры и скорости потока реакционной смеси

На Рисунке 4.14 представлены температурные зависимости выходной концентрации СО, конверсии O_2 и селективности при протекании реакции избирательного окисления СО в блоке микрореакторов при различной скорости потока реакционной смеси. Видно, что вид кривых зависимостей $[\text{CO}]_{\text{выход}}$, X_{O_2} и $S_{\text{СО}}$ от температуры был аналогичен зависимостям для отдельных микрореакторов при соответствующих скоростях потока (Рисунок 4.2). В этих экспериментах температура поступающей газовой смеси на входе в реакторный блок составляла 160°C , а ее нагрев осуществляли с помощью электрического нагревателя. При увеличении температуры реакторного блока выходная концентрация СО снижалась, достигала минимума при оптимальной температуре, после чего возрастала. Так как микрореакторы были соединены параллельно, то при сопоставимых условиях протекания реакции избирательного окисления СО ожидалось, что каталитические характеристики блока микрореакторов и отдельных микрореакторов будут близки.

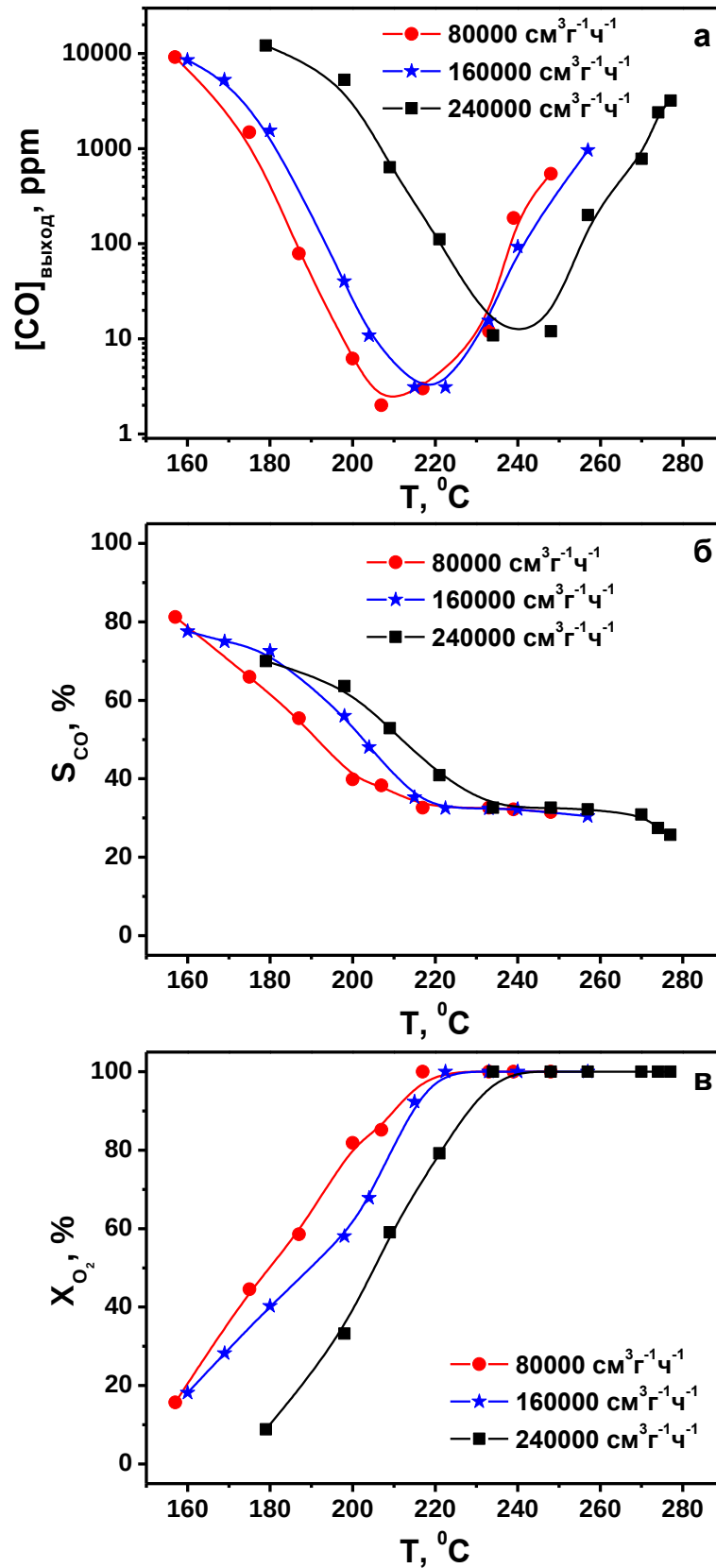


Рисунок 4.14 – Зависимости $[\text{CO}]_{\text{выход}}$ (а), X_{O_2} (б) и S_{CO} (в) от температуры при протекании реакции избирательного окисления CO в блоке микрореакторов при различных потоках реформата. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 2,25 O₂, 10 H₂O, 20 CO₂, 57 H₂, He-баланс.

В целом, полученные результаты это подтверждали: при скоростях потока 80000, 160000 и 240000 $\text{см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$ минимальные концентрации CO 2, 3 и 10 ppm наблюдались при температурах 210, 220 и 230 °C, соответственно. При этих температурах достигалась полная конверсия кислорода при селективности 33 %. Интервал температур, в котором достигалась концентрация CO ниже 10 ppm (ΔT_{10}) для вышеперечисленных потоков, составлял 200 – 235, 205 – 235 и 225 – 235 °C соответственно. Из Рисунков 4.6 и 4.14 видно, что значения ΔT_{10} для блока микрореакторов близки к значениям для отдельных микрореакторов при тех же потоках. Незначительное сужение интервала температур ΔT_{10} для блока микрореакторов может быть связано с неравномерным распределением потока между микрореакторами. Тем не менее, проведенные эксперименты показали, что блок микрореакторов способен обеспечивать необходимую глубину очистки от CO ниже 10 ppm.

4.2.2 Очистка водородсодержащего газа от CO в "автотермическом" режиме работы блока микрореакторов

Выполненные оценочные расчеты показали, что тепловая мощность, выделяемая в ходе протекания избирательного окисления CO при температуре блока микрореакторов 200–230 °C и потоке реформата 240000 $\text{см}^3\text{г}^{-1}\text{ч}^{-1}$, составляла ~26 Вт, в то время как теплоотдача неизолированного реактора ~57 Вт. Таким образом, изменив теплопотери реактора в окружающую среду, процесс можно было реализовать в автотермическом режиме. Это было достигнуто путем удаления части теплоизоляции с полностью теплоизолированного блока микрореакторов (изначально блок был покрыт теплоизоляционным материалом, чтобы минимизировать потери тепла при пуске реактора).

Автотермический режим работы блока микроканальных реакторов был реализован при его предварительном нагреве до 160 °C и входной температуре реформата 215 °C (типичное значение, соответствующее температуре водородсодержащей смеси на выходе из реактора паровой конверсии CO). На Рисунке 4.15 приведены полученные зависимости выходной концентрации CO, температуры, конверсии O₂ и селективности от времени. Видно, что в течение 1 ч после отключения нагрева блока микрореакторов температура возрастала, а выходная концентрация CO снижалась. Когда конверсия O₂ достигла 100 %, выходная концентрация CO составляла 14 ppm, а температура блока реакторов – 237 °C, что выше оптимального значения, поэтому часть теплоизоляции удалили. Температура реактора снизилась до 233 °C и оставалась неизменной следующие 4 ч. В этих условиях теплопотери блока реакторов компенсировались за счет тепла, выделяющегося в ходе реакции. В

автотермических условиях выходная концентрация CO составляла 10 ± 2 ppm при конверсии O_2 100 % и селективности 33 %.

Успешные демонстрационные испытания блока микрореакторов в автотермическом режиме показали принципиальную реализуемость примененного подхода для очистки реформата в количестве, достаточном для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью 100 Вт. Следует особо отметить крайне низкую загрузку 5Cu/CeO₂ катализатора: суммарно во всех 26 микрореакторах его масса составляла всего 0,73 г (см. раздел 2.1.1.2 Главы 2).

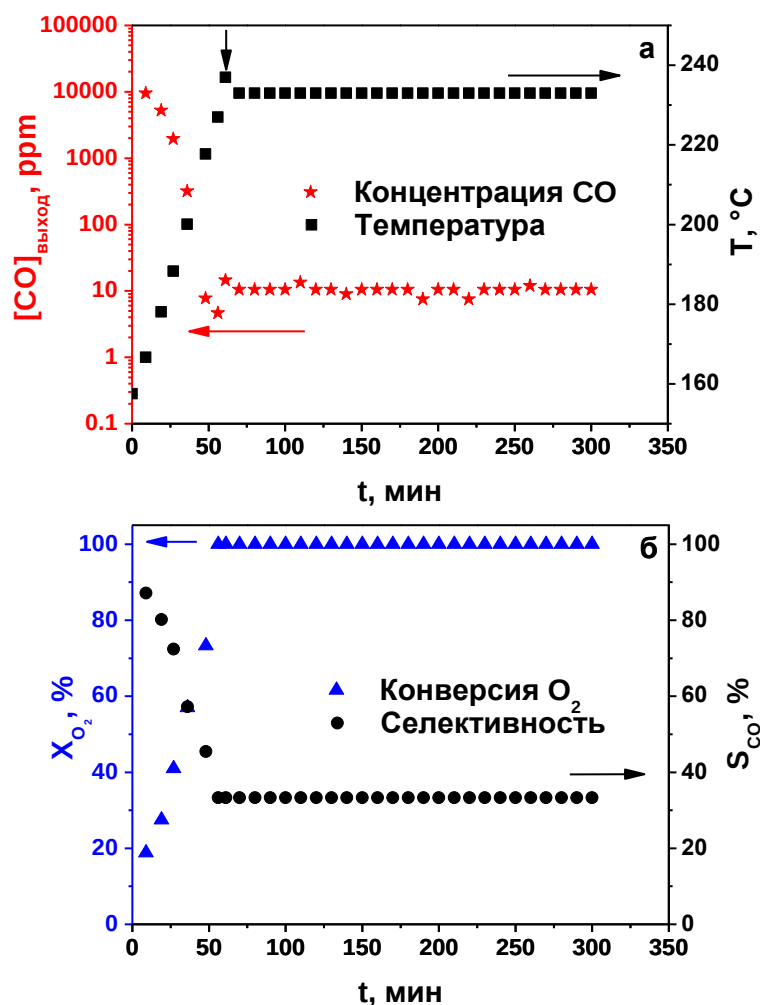


Рисунок 4.15 – Зависимости $[CO]_{\text{выход}}$, температуры (а), X_{O_2} и S_{CO} (б) от времени при протекании избирательного окисления CO в блоке микрореакторов в автотермическом режиме. Состав реформата, об. %: 1,5 CO, 2,25 O_2 , 57 H_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 и He – баланс, объемная скорость: $240000 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Температура реформата на входе в блок составляла 215 $^\circ\text{C}$. Вертикальная стрелка на рисунке обозначает момент, когда с реактора убрали теплоизолирующий материал. При $t = 0$ был отключен нагрев блока микрореакторов.

4.2.3 Сопоставление характеристик микроканальных реакторов для глубокой очистки водородсодержащих смесей от СО

Согласно литературным данным (см. раздел 1.2.5 Главы 1) микрореакторы неоднократно применялись для глубокой очистки водородсодержащего газа от СО. К сожалению, в большинстве случаев прямое сопоставление литературных данных и результатов данной работы затруднено в силу разных условий проведения экспериментов. Поэтому были отобраны работы, в которых использовали водородсодержащие смеси по своему составу приближенные к реальному реформату, подаваемые в реактор со скоростью 0,3 – 3 л/мин, что достаточно для питания ПОМТЭ мощностью 10 – 100 Вт.

В Таблице 4.5 обобщены данные о микрореакторах, включая загрузку катализаторов, объем и массу реакторов, производительность катализаторов и условия проведения экспериментов. Видно, что исследованный в данной работе блок микрореакторов с нанесенным 5Cu/CeO₂ катализатором показал лучшие результаты, снижая концентрацию СО с 1,5 об.% до 10 ppm при минимальном соотношении начальных концентраций O₂ и СО и скорости потока очищаемой смеси 3 л/мин. По сравнению с испытанными в литературе реакторами [218, 224, 232, 233, 238], собранный блок микрореакторов показал наибольшую производительность 0,16 моль_{СО}·Г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Отметим, что блок микрореакторов превышал по размеру и весу микрореактора, исследованные в работах [224, 232, 238]. Однако эти характеристики могут быть значительно улучшены путем оптимизации геометрии пластин (числа, формы и длины каналов в единичном микрореакторе), использования более легкого материала, например, алюминия и т.п. Исходя из удельных характеристик, необходимо около ~7 г 5Cu/CeO₂ катализатора для очистки реформата для питания ПОМТЭ электрической мощностью 1 кВт.

Таким образом, полученные результаты подтверждают эффективность применения микроканальных реакторов для проведения глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода путем его каталитического избирательного окисления на оксидном медно-цериевом катализаторе.

Таблица 4.5 – Массогабаритные и каталитические характеристики микрореакторов избирательного окисления СО в реформате.

Катализатор	M_K^a , г	V_p^b , см ³	M_p^b , г	T, °C	$[CO]_{\text{вход}},$ об. %	$[CO]_{\text{выход}},$ ppm	O ₂ /CO	F ^г , л/мин	$\Pi^d,$ моль _{СО} · Г _{кат} ⁻¹ ·ч ⁻¹	Ссылка
5Cu/CeO ₂	0,73	88	520	230– 240	1,5	10	1,5	3	0,16	Данная работа
Pt-Rh/ γ -Al ₂ O ₃	0,25	175	–	160	0,94	10	4	1,1	0,11	[218]
Pt-Co/ α -Al ₂ O ₃	0,98	175	980	160	0,5	7 (300*)	3,2	0,8	0,01	[232]
Pt-Ru/ α -Al ₂ O ₃	1,5	60	150	130– 170	0,5	10–20 (30**)	1,75	3	0,03	[233]
Cu/CeO ₂	0,3	8	–	150	1	3000	1	0,3	0,017	[224]
Cu/CeO ₂	0,3	8	–	217	1	700	1	0,3	0,023	[238]

^aМасса катализатора.

^bОбъем реактора.

^вМасса реактора.

^гСкорость потока.

^дПроизводительность.

*Выходная концентрация СО после 4 часов работы

**Выходная концентрация СО после 15 часов работы

4.3 Заключение к Главе 4

В данной Главе показано, что разработанный способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов позволяет получать устойчивые к механическим воздействиям и стабильные в условиях протекания реакции избирательного окисления СО в реформате покрытия. Нанесенный 5Cu/CeO₂ катализатор по своему фазовому составу не отличался от катализаторов, приготовленных в виде гранул. В результате проведения систематических исследований закономерностей протекания реакции избирательного окисления СО в реформате были определены оптимальные условия, при которых в микроканальных реакторах достигается снижение концентрации СО с 2 об.% до менее, чем 10 ppm. При всех объемных скоростях подачи реформата и входной концентрации кислорода существовал температурный интервал, соответствовавший селективности 100%. По мере увеличения скорости потока минимальная концентрация СО на выходе увеличивалась, а оптимальная температура реактора, соответствовавшая минимальной концентрации СО,

смещалась к более высоким значениям. Конверсия СО не зависела от его концентрации на входе в реактор, но зависела от соотношения входных концентраций O_2/CO . Увеличение входной концентрации O_2 позволяло уменьшить концентрацию СО на выходе из реактора и расширить рабочее окно избирательного окисления СО при сопутствующем снижении селективности. Было обнаружено, что реакции окисления H_2 и СО протекают параллельно и независимо с поглощением общего реагента – кислорода. Реакция обратной паровой конверсии СО с заметной скоростью протекает лишь при температурах выше $250\text{ }^{\circ}C$, метанирования оксидов углерода и отложения углерода на оксидных медно-цериевых катализаторах не наблюдалось. Показано, что по сравнению с гранулами нанесение оксидного медно-цериевого катализатора в виде покрытия на стенки микроканальных реакторов обеспечивает более эффективную очистку водородсодержащего газа от СО (в более широком интервале температур при более высоких скоростях потока).

Сформулирована кинетическая модель избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах. На основании экспериментально подтвержденного предположения о параллельном протекании окисления СО и H_2 и определенных кинетических характеристиках этих реакций проведено моделирование работы микроканального реактора в процессе избирательного окисления СО в реформате. Показано, что расчеты удовлетворительно воспроизводят экспериментальные данные. По результатам оценки влияния внутренней диффузии на процесс избирательного окисления СО в присутствии водорода в совокупности с данными о механической прочности наносимого покрытия установлено, что оптимальная толщина слоя оксидного медно-цериевого катализатора на стенках микроканалов составляет $\sim 20 - 30\text{ мкм}$.

На примере 26 параллельно соединенных микрореакторов, суммарно содержащих $0,73\text{ г}$ оксидного медно-цериевого катализатора, продемонстрировано, что их интегральные каталитические характеристики при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора, позволяя проводить очистку водородсодержащей смеси методом избирательного окисления монооксида углерода до остаточной концентрации СО ниже 10 ppm . Проведенные испытания блока микрореакторов в автотермическом режиме показали принципиальную реализуемость примененного подхода для очистки реформата в количестве, достаточном для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью 100 Вт . Исходя из удельных характеристик, выполнена оценка, что для очистки реформата для питания ПОМТЭ электрической мощностью 1 кВт общая масса $5Cu/CeO_2$ катализатора, нанесенного в виде покрытия на стенки каналов микроструктурированных реакторов, составляет $\sim 7\text{ г}$.

Глава 5 Избирательное метанирование СО в реформате на гранулированных катализаторах

В этой Главе приведены и обсуждаются результаты исследования протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате на промышленных Ni-содержащих катализаторах метанирования оксидов углерода, на Ni/ZrO₂, Ni/γ-Al₂O₃, Ni/CeO₂/γ-Al₂O₃ и Ni-, Co- и Fe/CeO₂ катализаторах, приготовленных с использованием хлоридов и нитратов Ni (II), Co (II) и Fe (III), а также Ni/CeO₂ катализаторах с добавками галогенов (F, Cl, Br). С учетом данных, полученных при помощи физико-химических методов по этим катализаторам, обсуждается влияние носителя, природы металла и предшественника активного компонента (металла) на протекание реакции избирательного метанирования СО. Изучено влияние температуры, скорости потока и состава реакционной смеси на протекание реакции. Определены оптимальные условия очистки водородсодержащих смесей от СО. Сопоставлены свойства предложенных в работе и известных из литературы катализаторов. Кроме того, при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии (ИКС) *in situ* проведено сопоставительное исследование закономерностей протекания реакций метанирования СО и СО₂ в модельных смесях на Ni/CeO₂ катализаторах, приготовленных из нитратного и хлоридного предшественников. На основании полученных данных обсуждаются особенности механизма метанирования оксидов углерода и причины влияния хлора на гидрирование оксидов углерода.

Основные результаты, представленные в этой Главе, опубликованы в статьях [419–425], обзорной работе [426], и патентах [427–429].

5.1 Влияние природы оксидного носителя на свойства Ni-содержащих катализаторов

5.1.1 Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода

На первом этапе выполнения работы были исследованы свойства промышленных никельалюмокальциевых катализаторов метанирования оксидов углерода производства ОАО “НИАП”. Перечень исследованных катализаторов, содержание в них никеля и удельная площадь поверхности ($S_{БЭТ}$) приведены в таблице 2.2 (раздел 2.2.2.1 Главы 2). Эти катализаторы имели высокую удельную поверхность (~137-210 м²/г), содержали ~ 8-30 мас.% Ni и обладали высокой активностью и стабильностью в метанировании оксидов углерода [253–255]. Вместе с тем, исследование свойств этих катализаторов в реакции избирательного метанирования СО с целью очистки реформата от монооксида углерода не проводили.

На рисунке 5.1 представлены зависимости выходных концентраций СО (а), метана (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО

в реформате на этих промышленных катализаторах. Видно, что для всех катализаторов с увеличением температуры от 200 до 325 °С концентрация СО на выходе из реактора вначале уменьшалась, достигала минимума и затем увеличивалась, выходная концентрация CH_4 монотонно увеличивалась, селективность уменьшалась. В целом, это подтверждает, что исследованные промышленные катализаторы активны в метанировании оксидов углерода.

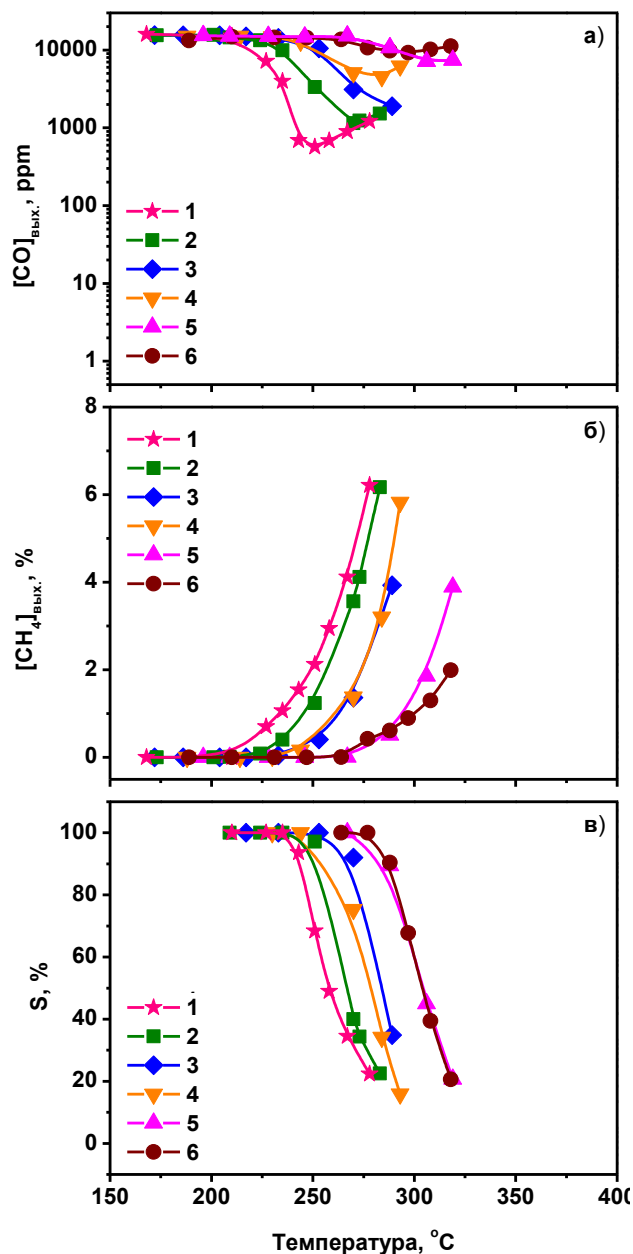


Рисунок 5.1 – Зависимости выходных концентраций СО (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на промышленных катализаторах метанирования оксидов углерода НИАП-07-02 (1), НКМ-2А (т) (2), НКМ-4А (к) (3), НКМ-4А (т) (4), НКМ-2А (э2) (5) и НКМ-2А (э1) (6). Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 СО, 20 CO_2 , 10 H_2O , H_2 – баланс. Скорость потока: $26000 \text{ см}^3 \text{ Г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Среди изученных катализаторов температурные зависимости концентрации CH_4 на выходе из реактора смещались в область более высоких температур в следующем порядке (Рисунок 5.1б): НИАП-07-02, НКМ-2А (т), НКМ-4А (к), НКМ-4А (т), НКМ-2А (э2) и НКМ-2А (э1). Низкая активность НКМ-2А (э2) и НКМ-2А (э1) согласуется с данными [255] и объясняется тем, что удельная поверхность никеля для этих катализаторов была ниже, чем для катализаторов НИАП-07-02, НКМ-2А (т), НКМ-4А (к) и НКМ-4А (т).

По данным работ [254, 255], для катализаторов серий НКМ-1 (аналог катализатора НИАП-07-02), НКМ-2А, НКМ-4А при метанировании CO и CO_2 , присутствующих в водородсодержащей смеси в количестве 0,3-2,5 об. %, оптимальными являются составы, содержащие ~27,5 мас. % Ni . При этом достигается максимальная удельная поверхность никеля, термостабильность и прочность катализаторов. Тем не менее, как видно из рисунка 5.1, все промышленные катализаторы в избирательном метанировании CO были неэффективны: с ростом выходной концентрации CH_4 селективность быстро снижалась с 100 до 20%. При этом глубина очистки реформата от CO была неудовлетворительной (Рисунок 5.1а). Так, для наиболее активного катализатора НИАП-07-02 достигавшаяся при 250 °С минимальная концентрация CO составляла 570 ppm при селективности 68 %. Как уже обсуждалось в обзоре литературы (см. раздел 1.3.2 Главы 1), подобная картина весьма свойственна для никеля, нанесенного на оксид алюминия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изученные промышленные Ni -содержащие катализаторы метанирования оксидов углерода не подходят для глубокой очистки водородсодержащего газа от CO в реформате.

5.1.2 Ni -содержащие катализаторы, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , CeO_2

На Рисунке 5.2 представлены результаты сравнительных испытаний каталитической активности $2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$, $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,09})/\text{ZrO}_2$ катализаторов, приготовленных методом пропитки хлоридом или нитратом никеля (подробное описание приведено в разделах 2.2.2.2, 2.2.2.5 Главы 2). Видно, что наименее активным и селективным был $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатор. На этом катализаторе до температуры ~325 °С протекание реакций метанирования CO и CO_2 не наблюдалось. Дальнейшее увеличение температуры приводило к образованию метана, как за счет метанирования CO , так и за счет метанирования CO_2 , причем доля реагирующего CO_2 быстро увеличивалась, что выражалось в снижении селективности до 70 % уже при 390 °С. Низкая активность этого катализатора, наиболее вероятно, вызвана образованием на поверхности носителя неактивного алюмината никеля и затрудненным восстановлением никеля до металла [254, 255].

$2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,09})/\text{ZrO}_2$ катализатор показал довольно низкую активность (концентрация CO на выходе из реактора снижалась до 1 об. % при температуре 350°C , Рисунок 5.2), селективность реакции была 100%. Высокая селективность никеля, нанесенного на оксид циркония, в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 была также продемонстрирована в работах [241, 257]. Нанесение оксида церия на поверхность оксида алюминия оказывало положительное влияние на активность и селективность $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Как видно из Рисунка 5.2, для катализатора $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ минимальная концентрация CO на выходе из реактора 1600 ppm наблюдалась при температуре 380°C и селективности 70%.

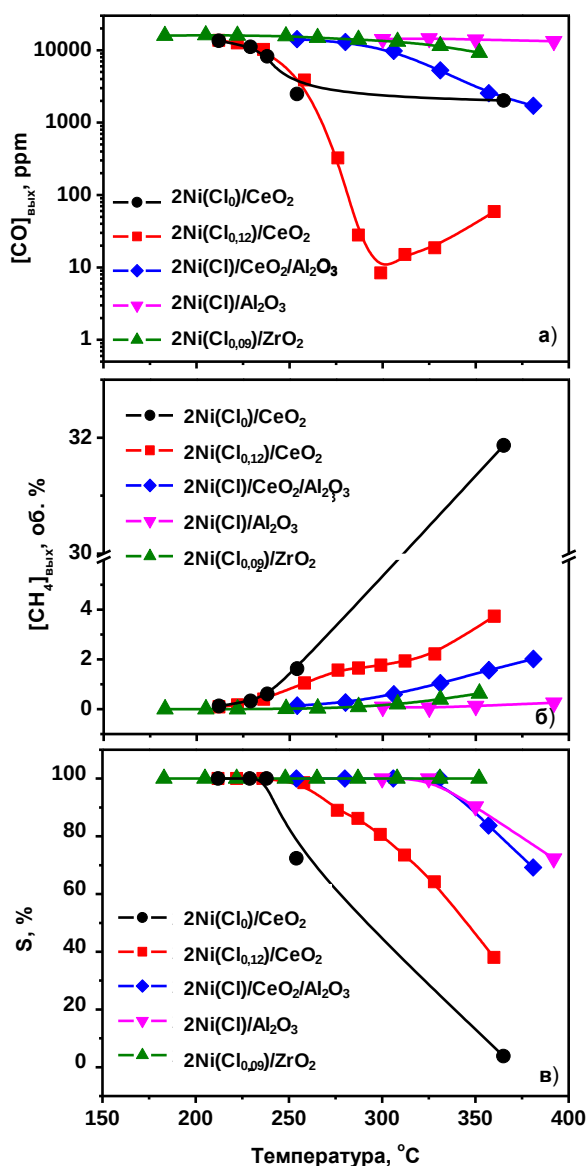


Рисунок 5.2 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$, $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,09})/\text{ZrO}_2$ катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 20 CO_2 , 10 H_2O , H_2 – баланс. Скорость потока: $26000 \text{ см}^3 \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Следует отметить, что до температуры 330 °С на этом катализаторе обеспечивалась 100% селективность. Увеличение активности катализатора Ni/Al₂O₃ в реакции метанирования СО при допировании оксидом церия ранее также наблюдали в работе [430]. Этот эффект авторы связывали с увеличением дисперсности никеля в присутствии оксида церия, что, в свою очередь, приводило к снижению температуры, требующейся для восстановления нанесенных частиц, и снижению температуры метанирования СО. Снижение температуры восстановления частиц никеля, нанесенных на CeO₂, в сравнении с системами Ni/γ-Al₂O₃ и Ni/SiO₂ было продемонстрировано в работе [431].

Это в целом согласуется с результатами специально проведенного эксперимента по термопрограммированному восстановлению водородом (H₂ - ТПВ) CeO₂, механической смеси NiO и CeO₂ и катализатора 10 мас. % Ni/CeO₂ (просушенный при 110 °С и прокаленный при 400°С на воздухе). Из Рисунка 5.3 видно, что для CeO₂ основной пик поглощения водорода располагался при ~ 400 °С. Для механической смеси NiO+CeO₂ восстановление CeO₂ так же происходило при ~ 400 °С, а восстановление Ni - при 350 °С. В случае Ni/CeO₂ пики поглощения водорода смещались в область более низких температур, восстановление CeO₂ шло при ~300 °С, а восстановление Ni происходило уже при ~200 °С. Данный факт можно объяснить взаимодействием никеля с оксидом церия, а также эффектом спилловера – миграцией атомов водорода с металла на носитель, что облегчало его восстановление.

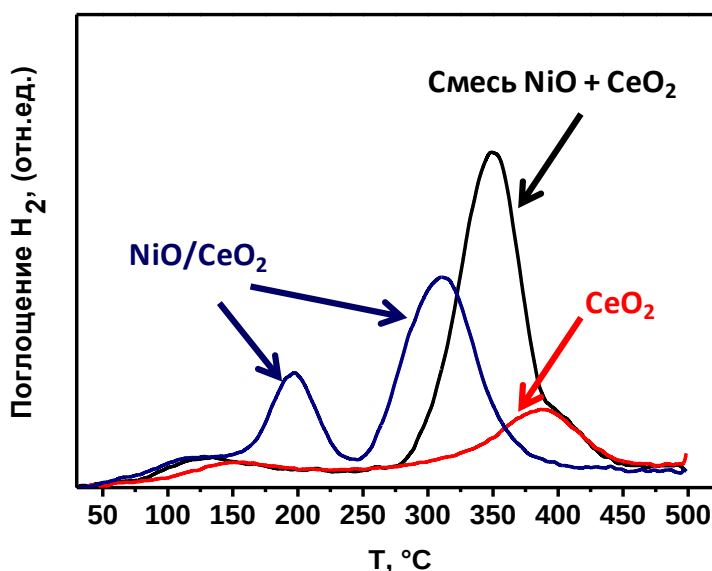


Рисунок 5.3 – H₂-ТПВ CeO₂, катализатора Ni/CeO₂ и механической смеси NiO и CeO₂.

Поэтому вполне закономерно, что наибольшей активностью из синтезированных образцов, содержавших 2 мас. % Ni, обладали 2Ni(Cl₀)/CeO₂, 2Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторы. Из Рисунка 5.2 видно, что реакция метанирования монооксида углерода на них протекала уже при 200 °С. Однако при более высокой температуре их каталитические свойства значительно

отличались. В случае $2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$, приготовленного из нитрата никеля, после достижения 255°C реакция переходила в неуправляемый режим – происходил разогрев катализатора до 365°C , при этом концентрация CH_4 на выходе из реактора составляла 32 об.%. Это означает, что вклад реакции метанирования CO_2 был определяющим, приводя к падению селективности избирательного метанирования CO практически до нуля. В интервале температур $230\text{--}365^\circ\text{C}$ было зафиксировано снижение концентрации монооксида углерода лишь до ~ 2000 ppm. Полученные результаты свидетельствуют о чрезвычайно высокой активности $2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$ катализатора в реакциях метанирования оксидов углерода и об абсолютной неэффективности данной системы в реакции избирательного метанирования CO .

Для $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора, приготовленного из хлорида никеля, при увеличении температуры от 200 до 360°C концентрация CO на выходе из реактора вначале уменьшалась, достигала минимума и затем увеличивалась, выходная концентрация CH_4 монотонно увеличивалась, при этом наблюдалось “плато” в интервале температур $275\text{--}300^\circ\text{C}$, селективность уменьшалась (Рисунок. 5.2). На этом катализаторе минимальная концентрация CO составляла ~ 10 ppm при 300°C и селективности 80%. Дальнейшее увеличение температуры приводило к постепенному росту выходной концентрации CO и снижению селективности, которые достигали значений 60 ppm и 40% при 360°C , соответственно.

Согласно литературным данным (см. раздел 1.3.2.1 Главы 1), $\sim 2\text{--}10$ мас.% Ni/ZrO_2 катализаторы эффективно проводят реакцию избирательного метанирования CO в водородсодержащих смесях с низкой концентрацией паров $\text{H}_2\text{O} \leq 3$ об.%. С другой стороны, из данных, представленных на Рисунке 5.2, следует, что $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,09})/\text{ZrO}_2$ катализатор был малоактивным, но обладал высокой селективностью в ИзбМет CO . Поэтому представлялось целесообразным изучить свойства Ni/ZrO_2 катализаторов с более высоким содержанием никеля в смесях, близких по составу к реальному реформату, об. %: 1,5 CO , 20 CO_2 , 10 H_2O , H_2 – баланс. С этой целью были приготовлены 2 и 10 мас.% Ni/ZrO_2 катализаторы с использованием хлорида и нитрата Ni (II) (см. раздел 2.2.2.2, Главы 2), каталитические свойства которых сопоставлены на Рисунке 5.4. Видно, что для образцов, приготовленных из хлорида никеля ($2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,09})/\text{ZrO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,46})/\text{ZrO}_2$), выходная концентрация CO незначительно изменялась с увеличением температуры от 200 до 390°C . Концентрация CH_4 на выходе из реактора начинала увеличиваться при $T > 300^\circ\text{C}$ и достигала $\sim 1,5$ об.% при температуре 390°C . Эти данные свидетельствуют о том, что Ni/ZrO_2 катализаторы, приготовленные из хлорида никеля, малоактивны в реакции избирательного метанирования CO , и в целом обладают низкой активностью в метанировании оксидов углерода.

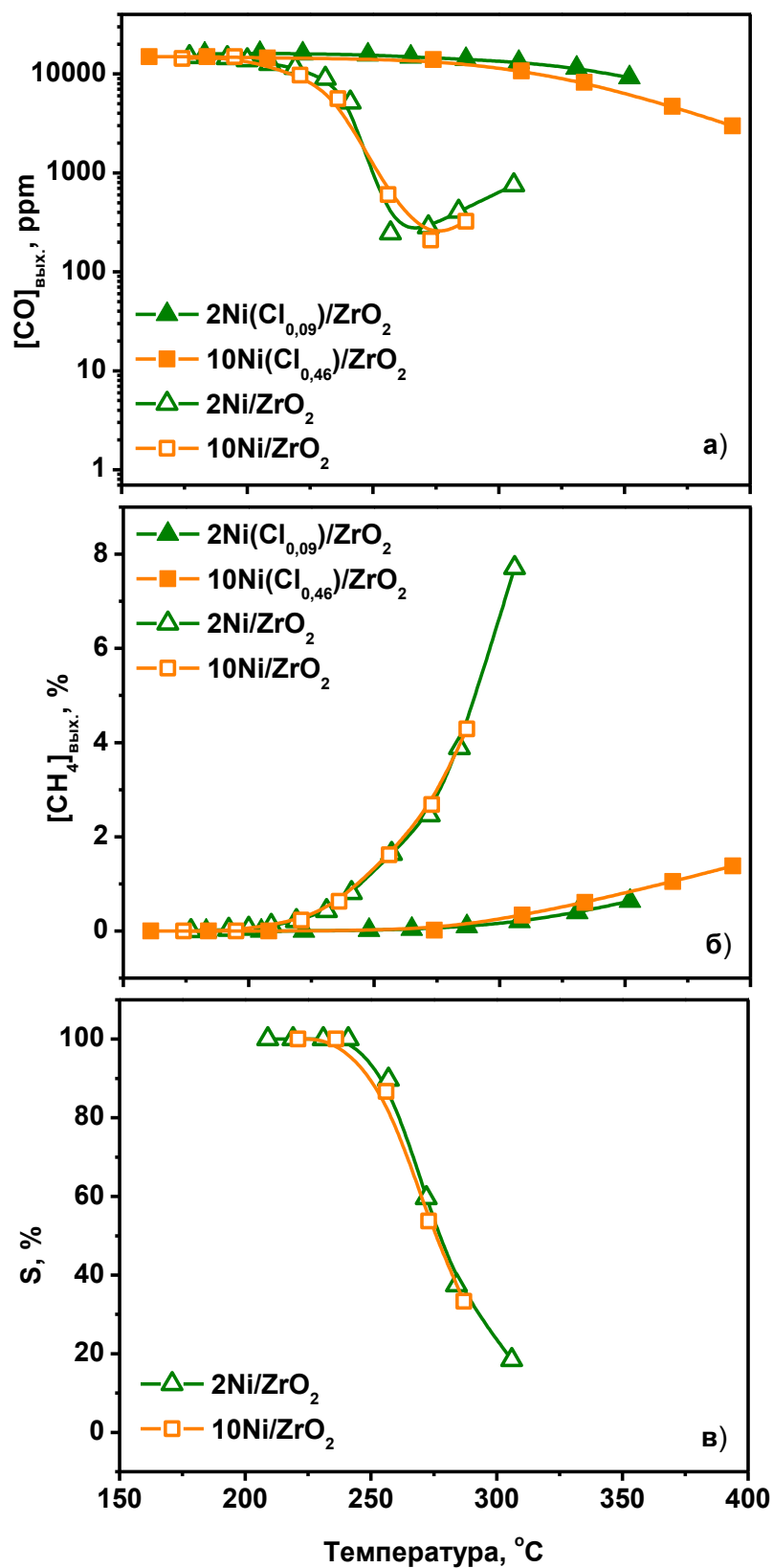


Рисунок 5.4 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $2\text{Ni}/\text{ZrO}_2$, $10\text{Ni}/\text{ZrO}_2$, $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0.09})/\text{ZrO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0.46})/\text{ZrO}_2$, катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 20 CO_2 , 10 H_2O , H_2 – баланс. Скорость потока: $26000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Для $2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{ZrO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{ZrO}_2$ катализаторов, приготовленных из нитрата никеля, с увеличением температуры от 200 до 300 °С концентрация СО на выходе из реактора вначале уменьшалась, достигала минимума и затем увеличивалась, выходная концентрация CH_4 монотонно увеличивалась, селективность уменьшалась (Рисунок 5.4). Из этого следует, что эти системы активны в метанировании оксидов углерода. Однако в избирательном метанировании СО они неэффективны: требования по глубине очистки реформата от СО не выполняются, а селективность с ростом температуры быстро снижается. Минимальная концентрация СО составляла 210 ppm при 270 °С и селективности 55%. Этот результат противоречит данным [241, 257], где было показано, что Ni/ZrO_2 катализаторы позволяют снижать концентрацию СО до 10-20 ppm в водородсодержащих смесях с низкой концентрацией паров $\text{H}_2\text{O} \leq 3$ об.%. В наших экспериментах содержание паров H_2O в реформате составляло ~10 об.%. По-видимому, вода затрудняет протекание реакции избирательного метанирования СО, что в итоге приводит к менее глубокой очистке реформата от монооксида углерода.

Заметим, что среди исследованных в данном разделе катализаторов: промышленных Ni-содержащих, $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{ZrO}_2$, $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$, и $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов только никель-цериевый катализатор, приготовленный из хлорида никеля, был способен обеспечить требуемый уровень очистки водородсодержащего газа от монооксида углерода. Данный результат свидетельствовал о его высокой эффективности в реакции избирательного метанирования СО в реформате и послужил основанием для проведения более детального изучения хлорсодержащих никель-цериевых катализаторов.

5.2 Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы

Для выяснения влияния содержания никеля и хлора на каталитические свойства никель-цериевых катализаторов методом пропитки носителя CeO_2 смесью водных растворов хлорида и нитрата никеля была приготовлена серия $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ образцов (где y – содержание Ni, изменявшееся в интервале 2-50 мас.%, а x – атомное отношение Cl к CeO_2 , рассчитанное в соответствии с процедурой приготовления) и проведены систематические исследования их свойств в реакции ИзбМет СО в реформате. Подробное описание процедуры приготовления данной серии катализаторов приведено в разделе 2.2.2.5 Главы 2.

Для всех синтезированных $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (Таблица 2.5), были определены зависимости выходных концентраций СО и CH_4 и селективности от температуры реакции избирательного метанирования СО в реформате. Обнаруженные закономерности обобщены далее.

Для всех катализаторов, приготовленных с использованием хлорида никеля, температурные зависимости имели похожий вид. С увеличением температуры выходная концентрация CO сначала уменьшалась, достигала минимума, а потом увеличивалась; выходная концентрация CH₄ – увеличивалась, а селективность – уменьшалась.

Катализаторы $\gamma\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$, приготовленные из нитрата никеля, были наиболее активными, но неселективными. Так, например, на $10\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$ катализаторе из-за протекания реакций метанирования как CO, так и CO₂ при температуре выше 220 °C начинался неконтролируемый разогрев катализатора до 400 °C и далее до более высоких температур. Минимальная концентрация CO при 220 °C составляла 8800 ppm. По причине чрезвычайно низкой селективности несодержащие хлор никель-цериевые катализаторы были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Увеличение содержания хлора в катализаторах при одинаковом количестве никеля приводило к сдвигу температурных зависимостей выходных концентраций CO и CH₄ и селективности в область более высоких температур.

Увеличение содержания никеля в катализаторах при одинаковом количестве хлора (одинаковом параметре “х”) приводило к сдвигу температурных зависимостей выходных концентраций CO и CH₄ и селективности в область более низких температур.

Среди исследованных катализаторов $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ был наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Он обеспечивал снижение выходной концентрации CO до уровня менее 10 ppm в широком температурном интервале при сохранении высокой селективности.

Далее полученные результаты будут рассмотрены более подробно на конкретных примерах.

5.2.1 Влияние содержания хлора на активность и селективность катализаторов

На Рисунке 5.5 представлены зависимости выходных концентраций CO, CH₄ и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,06})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,19})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,32})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализаторах. Следует отметить, что каталитические свойства $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,26})/\text{CeO}_2$ были близки к свойствам $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,32})/\text{CeO}_2$ катализатора и поэтому на Рисунке 5.5 не приведены.

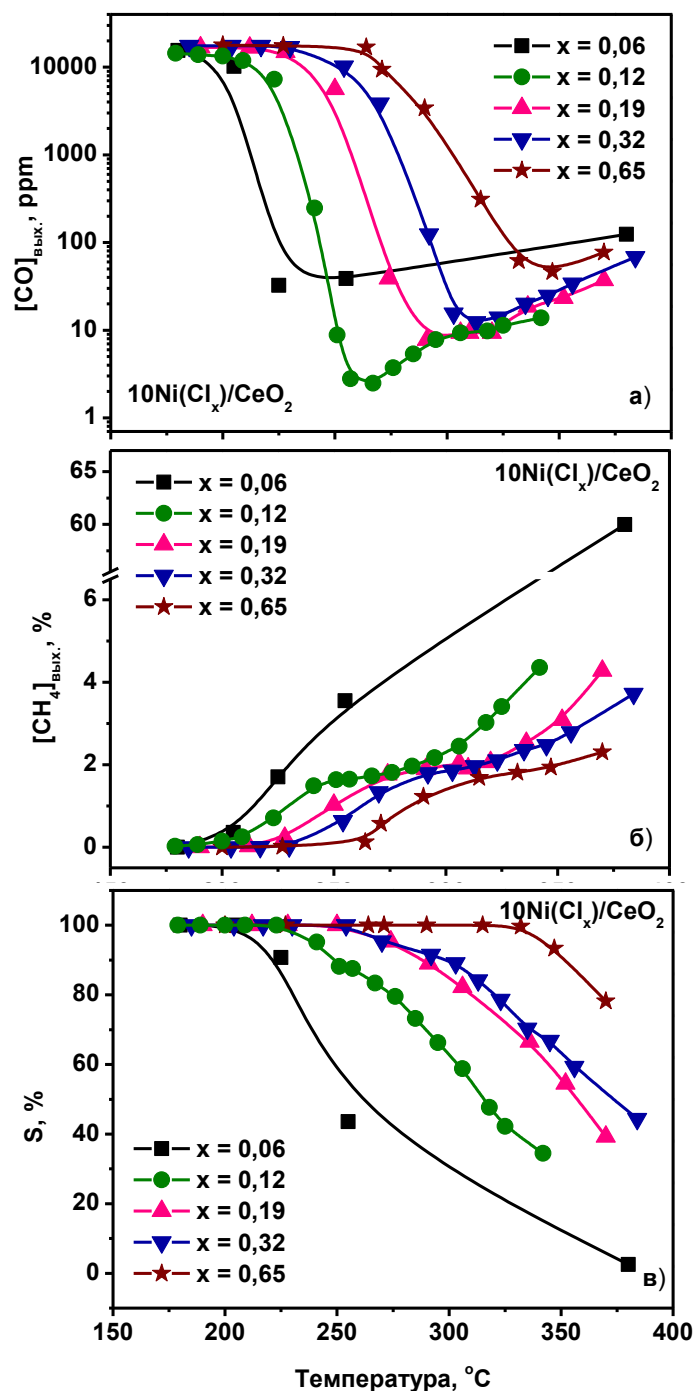


Рисунок 5.5 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности по CO (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторах при различном содержании хлора, где $x = 0,06; 0,12; 0,19; 0,32; 0,65$ (x – атомное отношение Cl, введенного с солью никеля в катализатор, к CeO_2). Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 20 CO_2 , 10 H_2O , 60 H_2 , He – баланс. Скорость потока: $26000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Видно (Рисунок 5.5а), что для всех $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов с увеличением температуры выходная концентрация CO сначала уменьшалась, достигала минимума, а потом увеличивалась. Как уже неоднократно отмечалось, аналогичные температурные зависимости $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ регистрировали во многих работах, посвященных изучению реакции избирательного метанирования CO. Уменьшение выходной концентрации CO при повышении температуры обусловлено протеканием реакции метанирования CO, в то время как ее дальнейшее увеличение – протеканием реакции обратной паровой конверсии CO. Возможность протекания реакции обратной паровой конверсии CO на никель-цериевых катализаторах была продемонстрирована в отдельном эксперименте, подтвердив данные работы [432]. На Рисунке 5.6 приведены температурные зависимости выходных концентраций CO и CH_4 от температуры при протекании реакции метанирования CO_2 на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторе. Видно, что выше 250°C наряду с образованием метана (Рисунок 5.6б) наблюдалось заметное (в количестве нескольких десятков ppm) образование монооксида углерода (Рисунок 5.6а). Заметим, что присутствие 10 об.% H_2O в исходной смеси не оказывало какого-либо существенного влияния на протекание реакции обратной паровой конверсии CO.

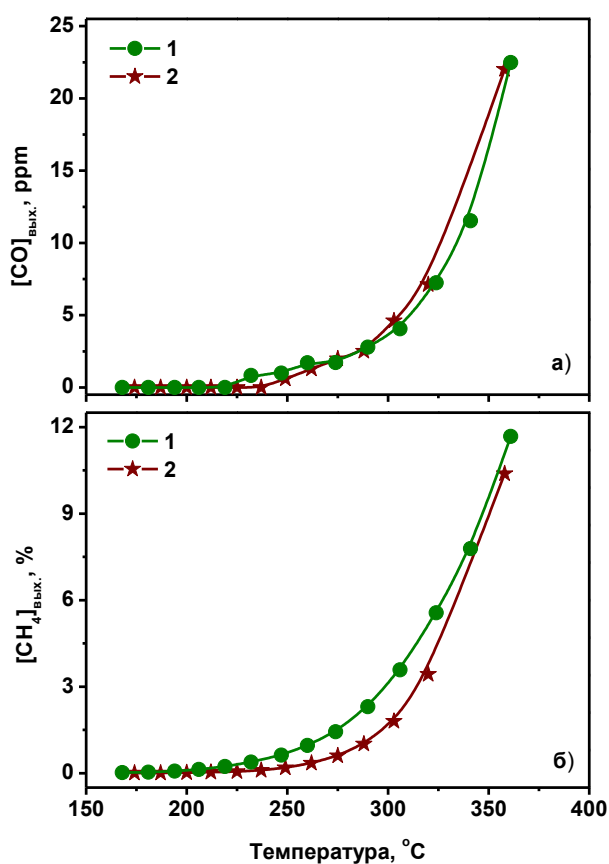
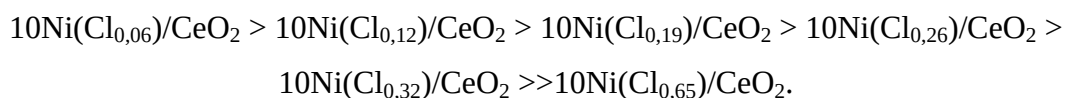


Рисунок 5.6 – Зависимости выходных концентраций CO (а) и CH_4 (б) от температуры при протекании реакции метанирования CO_2 на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторе. Составы исходной газовой смеси, об.%: (1) - 20 CO_2 , 80 H_2 ; (2) - 20 CO_2 , 10 H_2O , 70 H_2 . Скорость потока: $26000 \text{ см}^3_{\text{Гкат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Сравнение данных, представленных на Рисунке 5.5, позволяет заключить, что $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатор был наиболее эффективным для избирательного метанирования СО в реформате среди исследованных образцов. Он обеспечивал минимальную выходную концентрацию СО 2,5 ppm при 263 °С при селективности 85%, и позволял удалять СО до уровня ниже 10 ppm в наиболее широком интервале температур 250-320 °С ($\Delta T_{10} = 70$ °С).

С увеличением температуры для всех катализаторов выходная концентрация CH_4 увеличивалась (Рисунок 5.5б), а селективность уменьшалась (Рисунок 5.5с). Очевидно, это происходило из-за протекания реакций метанирования как СО, так и CO_2 . С увеличением содержания хлора в катализаторе температурные зависимости выходной концентрации CH_4 и селективности сдвигались в область более высоких температур. Это означает, что активность катализаторов (в расчете на массу катализатора) в метанировании оксидов углерода снижалась в следующем ряду:



Другими словами, чем выше содержание хлора в никель-цериевом катализаторе, тем ниже его активность в реакциях метанирования оксидов углерода. Как уже обсуждалось в обзоре литературы (раздел 1.3.2 Главы 1), в ряде работ также было замечено, что допирование хлором катализаторов, в которых в качестве носителя выступает оксид церия, существенным образом изменяет их адсорбционные свойства: в основном ухудшается диссоциация CO_2 , подавляется адсорбция водорода и образование гидроксильных групп, уменьшается адсорбция СО. Наиболее вероятно, именно это приводит к изменению каталитических свойств никель-цериевых катализаторов при увеличении содержания в них хлора. Детальное обсуждение причин наблюдаемых закономерностей будет выполнено в разделе 2.4 данной Главы совместно с обсуждением физико-химических характеристик $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов.

5.2.2 Влияние содержания Ni на активность и селективность катализаторов

На Рисунке 5.7 приведены зависимости выходных концентраций СО, метана и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторах. Отметим, что температурные зависимости $30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ были близки таковым для $50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора, и поэтому на Рисунке 5.7 не приведены.

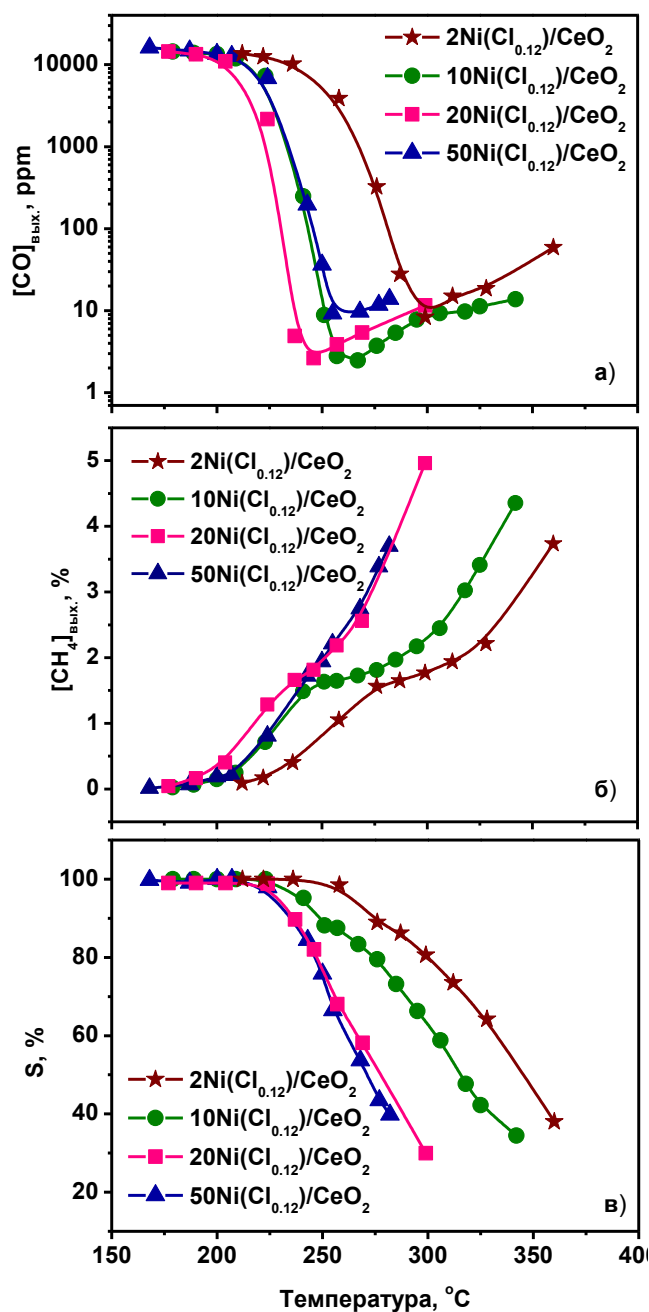


Рисунок 5.7 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH₄ (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на yNi(Cl_{0.12})/CeO₂ катализаторах, где y = 2, 10, 20, 50. Состав исходной газовой смеси, об.-%: 1,5 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 60 H₂, He – баланс. Скорость потока: 26000 см³_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Как видно из Рисунка 5.7, все yNi(Cl_{0.12})/CeO₂ катализаторы позволяли снижать концентрацию CO до уровня менее 10 ppm, однако в различном температурном интервале и при различной селективности (см. дополнительно Таблицу 5.1, в которой приведены данные по всем пропиточным yNi(Cl_x)/CeO₂ катализаторам, исследованным в реакции избирательного метанирования CO). Видно, что наиболее эффективным катализатором избирательного метанирования CO являлся 10Ni(Cl_{0.12})/CeO₂ катализатор.

Таблица 5.1 – Каталитические характеристики $\gamma\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов в реакции избирательного метанирования CO.

Образец	$T_{\min}$, °C	$S_{\min}$, %	$T_{\max}$, °C	$S_{\max}$, %	ΔT , °C
$2\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	295	83	305	78	10
$10\text{Ni}(\text{Cl}_0)/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,06})/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	250	89	320	50	70
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,19})/\text{CeO}_2$	290	89	320	75	30
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,26})/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,32})/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$	-	-	-	-	-
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	235	89	295	33	60
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,29})/\text{CeO}_2$	270	94	330	54	60
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,51})/\text{CeO}_2$	275	96	325	68	50
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	260	82	300	49	40
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,25})/\text{CeO}_2$	270	92	330	53	60
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,50})/\text{CeO}_2$	270	92	325	58	55
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	255	68	275	48	20
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,23})/\text{CeO}_2$	270	87	345	25	75
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,47})/\text{CeO}_2$	295	87	325	60	30
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{1,17})/\text{CeO}_2$	260	93	320	41	60

$T_{\min}$, $T_{\max}$ и ΔT – минимальная и максимальная температуры, а также температурный интервал ($\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$), при которых достигается снижение концентрации CO в водородсодержащей смеси ниже 10 ppm.

$S_{\min}$ и $S_{\max}$ – селективности при $T_{\min}$ и $T_{\max}$, соответственно.

На этом катализаторе снижение концентрации CO до уровня ниже 10 ppm достигалось в наиболее широком интервале температур при наиболее высокой селективности.

Образование CH_4 (Рисунок 5.7б), т.е. метанирование оксидов углерода, на $\gamma\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторах преимущественно протекало при температуре выше 200°C. При увеличении температуры с 200 до 300÷350°C концентрация метана достигала 4-5 об.%, а селективность (Рисунок 5.7в) снижалась до ~30-40% для всех катализаторов. В интервале температур 200-225°C наблюдалась 100% селективность, т.е. происходило только избирательное метанирование

СО. При более высоких температурах селективность снижалась, что указывает на протекание метанирования CO_2 совместно с метанированием СО.

С увеличением содержания никеля в катализаторах температурные зависимости выходной концентрации метана (Рисунок 5.7б) и селективности (Рисунок 5.7в) сдвигались в область более низких температур. Наибольший сдвиг наблюдался для катализаторов с небольшим количеством никеля ($2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$). Для катализаторов с большим содержанием никеля ($20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ и $50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$) зависимости выходной концентрации метана и селективности были близки. В сравнении с катализаторами с небольшим количеством никеля, увеличение выходной концентрации метана и снижение селективности при увеличении температуры было более резким. Таким образом, активность никель-цериевых катализаторов с увеличением содержания никеля увеличивалась в ряду:

$2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 < 10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 < 20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 \sim 30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 \sim 50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, в то время как селективность увеличивалась в противоположном направлении.

5.2.3 Влияние концентрации СО в реформате и скорости потока на протекание реакции

На Рисунке 5.8 приведены зависимости выходных концентраций СО, CH_4 и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторе при различной начальной концентрации СО (0,5; 1; 1,5; 2 об.%). Видно, что увеличение начальной концентрации СО от 0,5 до 2 об.% приводило к сдвигу зависимостей выходных концентраций СО в область более высоких температур и сужению интервала температур ΔT_{10} , при этом слабо влияя на значение достигаемой минимальной концентрации СО. Отметим, что в температурном интервале 175-225 °С реакция протекала с селективностью 100% независимо от начальной концентрации СО.

На Рисунке 5.9 приведены зависимости выходных концентраций СО, CH_4 и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторе при различной скорости потока. Видно, что увеличение скорости потока с 6000 до 43000 $\text{см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$ приводило к сдвигу зависимостей выходных концентраций СО, CH_4 и селективности в область более высоких температур, сужению интервала температур ΔT_{10} и незначительному увеличению минимальной концентрации монооксида углерода. Тем не менее, даже при скорости потока 43000 $\text{см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$ катализатор $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ обеспечивал удаление СО ниже уровня 10 ppm в температурном интервале 264-296 °С ($\Delta T_{10} = 32$ °С) при селективности 94-54%.

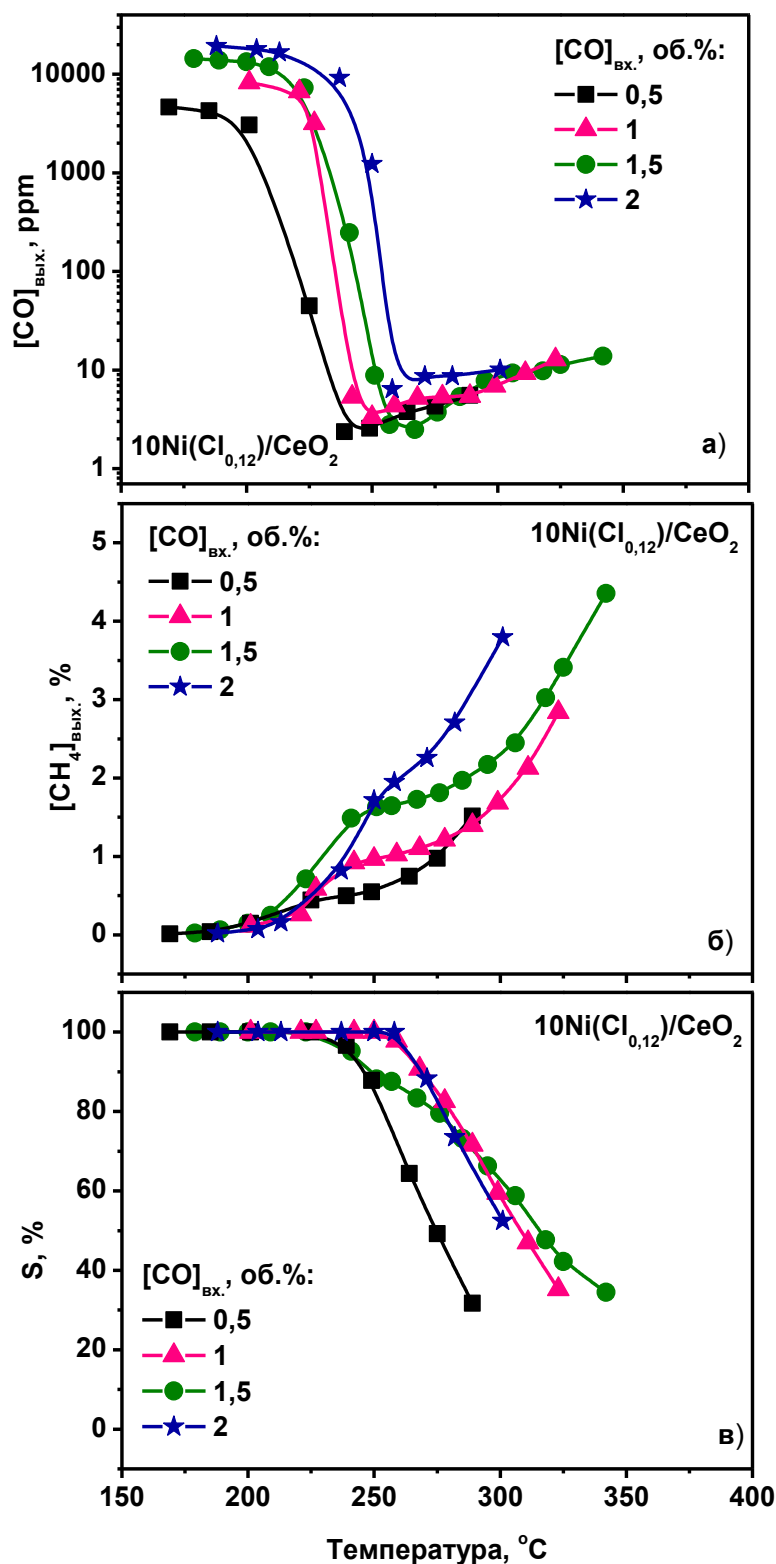


Рисунок 5.8 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH₄ (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторе при различной начальной концентрации CO. Состав исходной газовой смеси, об. %: 0,5 - 2 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 60 H₂, He – баланс. Скорость потока: 26000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

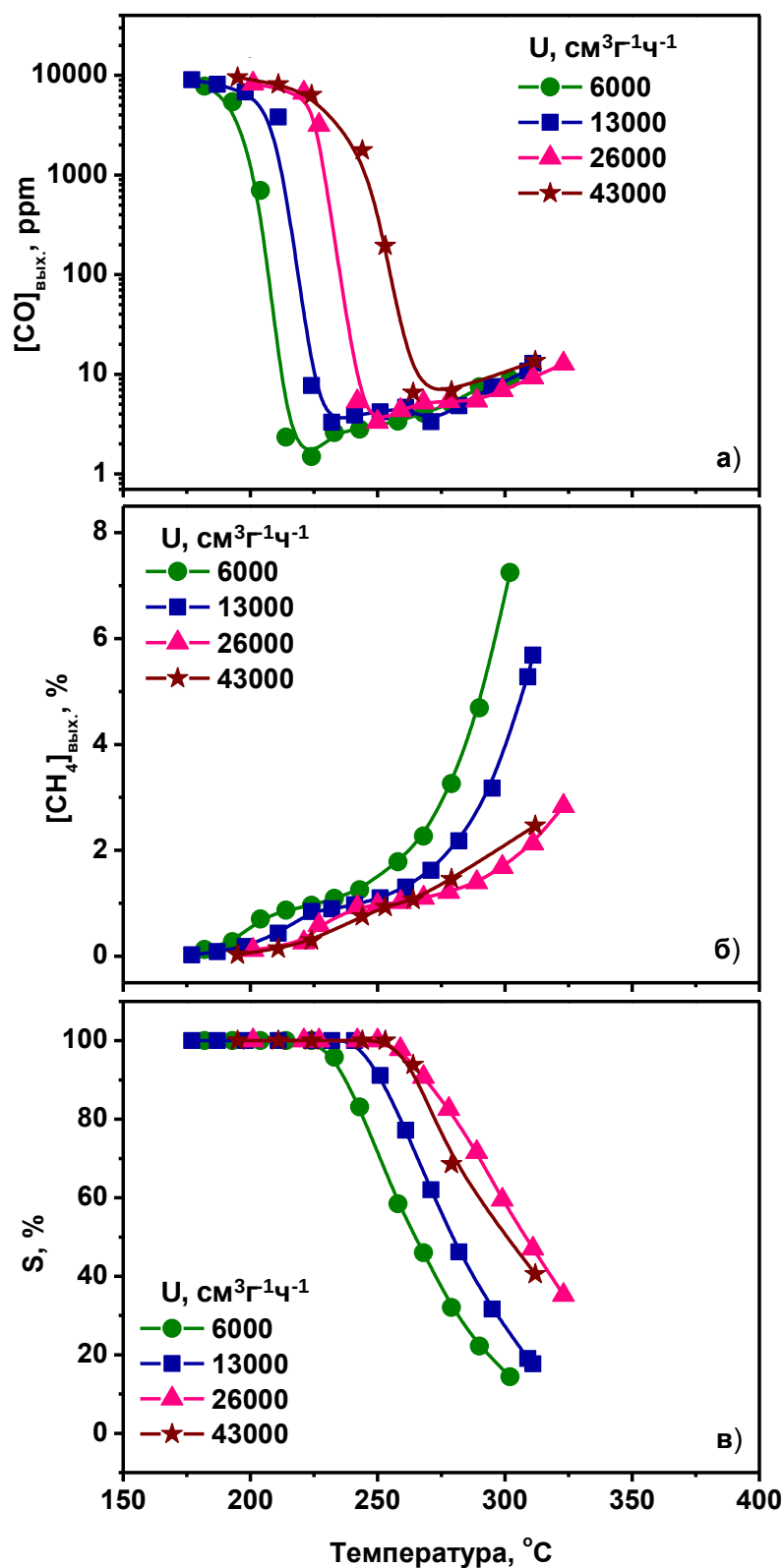


Рисунок 5.9 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH₄ (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на 10Ni(Cl_{0.12})/CeO₂ катализаторе при скорости потока 6000, 13000, 26000 и 43000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 60 H₂, He – баланс.

С практической точки зрения это важный результат, свидетельствующий о том, что $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатор в случае колебаний начальной концентрации CO, по крайней мере, в пределах 0,5 – 2 об.%, а также при 7-кратном изменении объемной скорости потока («нагрузки» на катализатор) способен обеспечивать требуемый уровень очистки от CO до уровня менее 10 ppm при высокой селективности и $\Delta T_{10} > 30^\circ\text{C}$.

5.2.4 Физико-химические характеристики катализаторов

5.2.4.1 Содержание Ni и $S_{\text{БЭТ}}$

В Таблице 2.5 (см. раздел 2.2.2.5 Главы 2) приведены данные по содержанию никеля и удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) в исследованных $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторах. Видно, что реальное содержание никеля было близко к рассчитанным значениям для всех катализаторов. С увеличением количества никеля $S_{\text{БЭТ}}$ монотонно уменьшалась с 86 м²/г (для CeO_2) до ~ 40 м²/г (для $50\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$). Как будет далее показано в разделах 5.2.4.2 и 5.2.4.3 данной Главы, такая зависимость типична для нанесенных металлических катализаторов и связана с образованием большого количества крупных частиц никеля и блокировкой пор оксида церия. Как видно из Таблицы 2.5, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ образец имел существенно более низкую удельную поверхность, чем остальные катализаторы, содержавшие 10 мас.% Ni. Это объясняется (см. разделы 5.2.4.2 и 5.2.4.3) образованием как больших частиц никеля, так и более крупных, по сравнению с CeO_2 , частиц CeOCl .

5.2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

В качестве примера на Рисунке 5.10 представлены дифрактограммы CeO_2 и $\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторов с различным содержанием никеля до проведения реакции ИзбМет CO. На Рисунке 5.11 приведена дифрактограмма $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализатора с более высоким содержанием хлора. В Таблице 5.2 приведены сведения о параметре решетки CeO_2 , размере области когерентного рассеяния (ОКР) CeO_2 , CeOCl , NiO и Ni, количестве Ni и фазовом составе нанесенных никель-цериевых катализаторов. Как видно из представленных данных, размер частиц оксида церия ($D_{\text{CeO}_2} = 9,0\text{--}12,7$ нм) и параметр его элементарной ячейки ($a_{\text{CeO}_2} = 5,412\text{--}5,420$ Å) для CeO_2 и всех $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов были близки. Дифрактограммы образцов $2\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,26})/\text{CeO}_2$ не отличались от дифрактограммы исходного носителя. Рефлексов, соответствующих либо фазе оксида никеля, либо фазе металлического никеля, не наблюдалось. Это означает, что никель, по-видимому, находится в виде высокодисперсных частиц на поверхности носителя. Исключение составил только

10Ni(Cl_{0,65})/CeO₂ катализатор, содержащий преимущественно крупные частицы никеля ($D_{Ni} > 100$ нм), о чем свидетельствуют данные по количеству нанесенного металла, определенному методами РФА и АЭС. Отметим также, что для этого катализатора наблюдали дифракционные пики с параметрами тетрагональной элементарной ячейки $a = b = 4,071$ Å, $c = 6,850$ Å, что соответствует фазе CeOCl (JCPDS#81-791, $a = b = 4,079$ Å, $c = 6,835$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) с размером ОКР ($D_{CeOCl} = 14$ нм), при этом размер ОКР CeO₂ ($D_{CeO_2} = 9$ нм) был наименьшим среди исследованных образцов, а параметр элементарной ячейки $a_{CeO_2} = 5,420$ Å - наибольшим.

Увеличение количества никеля в катализаторе более 10 мас. % приводило к возникновению рефлексов, соответствующих крупным частицам металлического никеля ($D_{Ni} = 45-80$ нм) и оксиду никеля ($D_{NiO} = 14,5-15,5$ нм), средний размер которых существенно превышал размер кристаллитов оксида церия (Таблица 5.2). Следует отметить, что количество никеля, определенное методом РФА, было меньше действительного количества никеля в катализаторах, определенного методом АЭС (Таблицы 2.5 и 5.2). Это означает, что существенная часть нанесенного никеля методом РФА не определялась, находявшись, по-видимому, в высокодисперсном состоянии.

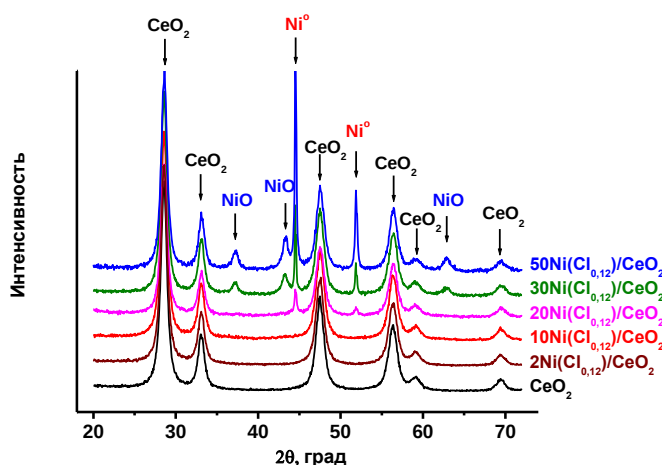


Рисунок 5.10 – Дифрактограммы CeO₂ и катализаторов yNi(Cl_{0,12})/CeO₂, где y = 2, 10, 20, 30, 50.

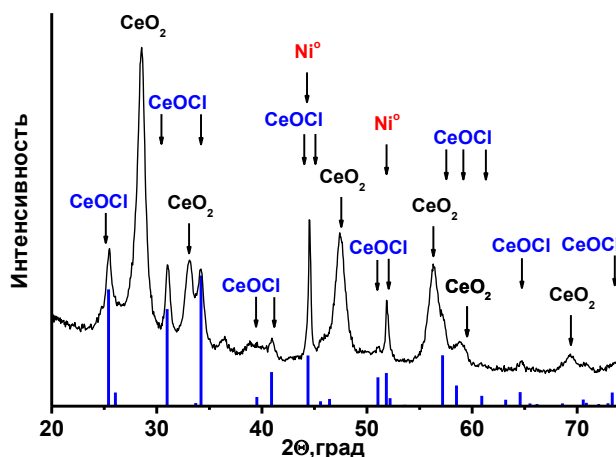


Рисунок 5.11 – Дифрактограмма 10Ni(Cl_{0,65})/CeO₂ катализатора.

Таблица 5.2 – Данные о параметре решетки CeO_2 , кристаллическом размере (ОКР) CeO_2 , NiO и Ni , количестве Ni и фазовом составе $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов согласно данным РФА.

Образец	Параметр решетки a_{CeO_2} , Å	ОКР D_{CeO_2} , нм (D_{CeOCl} , нм)*	ОКР D_{NiO} , нм	ОКР D_{Ni} , нм	Фазовый состав, масс. %		Ni, мас.%
					NiO	Ni	
CeO_2	5,417	120			-	-	
$2\text{Ni}/\text{CeO}_2$	5,412				-	-	
$2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	5,417	11,4			-	-	
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	5,413	11,3			-	-	
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,26})/\text{CeO}_2$	5,418	11,7			-	-	
$10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$	5,420	9,0 (14,0)*	-	>100	-	+	9,5
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	5,413	11,4	-	~45	-	+	7,3
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,29})/\text{CeO}_2$	5,416	11,8	-	~ 50	-	+	7,7
$20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,51})/\text{CeO}_2$	5,419	12,3	-	>80	-	+	6,1
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	5,412	11,8	15,5	>80	+	+	22,3
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,25})/\text{CeO}_2$	5,414	12,2	11,5	>90	+	+	22,2
$30\text{Ni}(\text{Cl}_{0,50})/\text{CeO}_2$	5,415	11,8	20,0	>80	+	+	17,4
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$	5,414	11,8	14,5	>80	+	+	40,6
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,23})/\text{CeO}_2$	5,412	12,3	13,0	>90	+	+	42,3
$50\text{Ni}(\text{Cl}_{0,47})/\text{CeO}_2$	5,416	12,7	21,0	>90	+	+	38,2

5.2.4.3 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновский микроанализ (EDX)

Результаты проведенных исследований методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения в целом подтверждают данные, полученные методом РФА.

В качестве примера на Рисунке 5.12 представлены микрофотографии исходного CeO_2 , $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ и $20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторов до реакции. Видно (Рисунок 5.12 а,б), что оксид церия состоял из мелких частиц размером 10-20 нм, что соответствовало значениям D_{CeO_2} , полученным методом РФА (Таблица 5.2). Межплоскостное расстояние $d = 3,17\text{Å}$, определенное из микрофотографий ПЭМ частиц оксида церия, соответствовало грани {111} в CeO_2 (PCPDF #34-0394). Эти мелкие частицы были объединены в более крупные агломераты размером несколько сотен нанометров (Рисунок 5.12а).

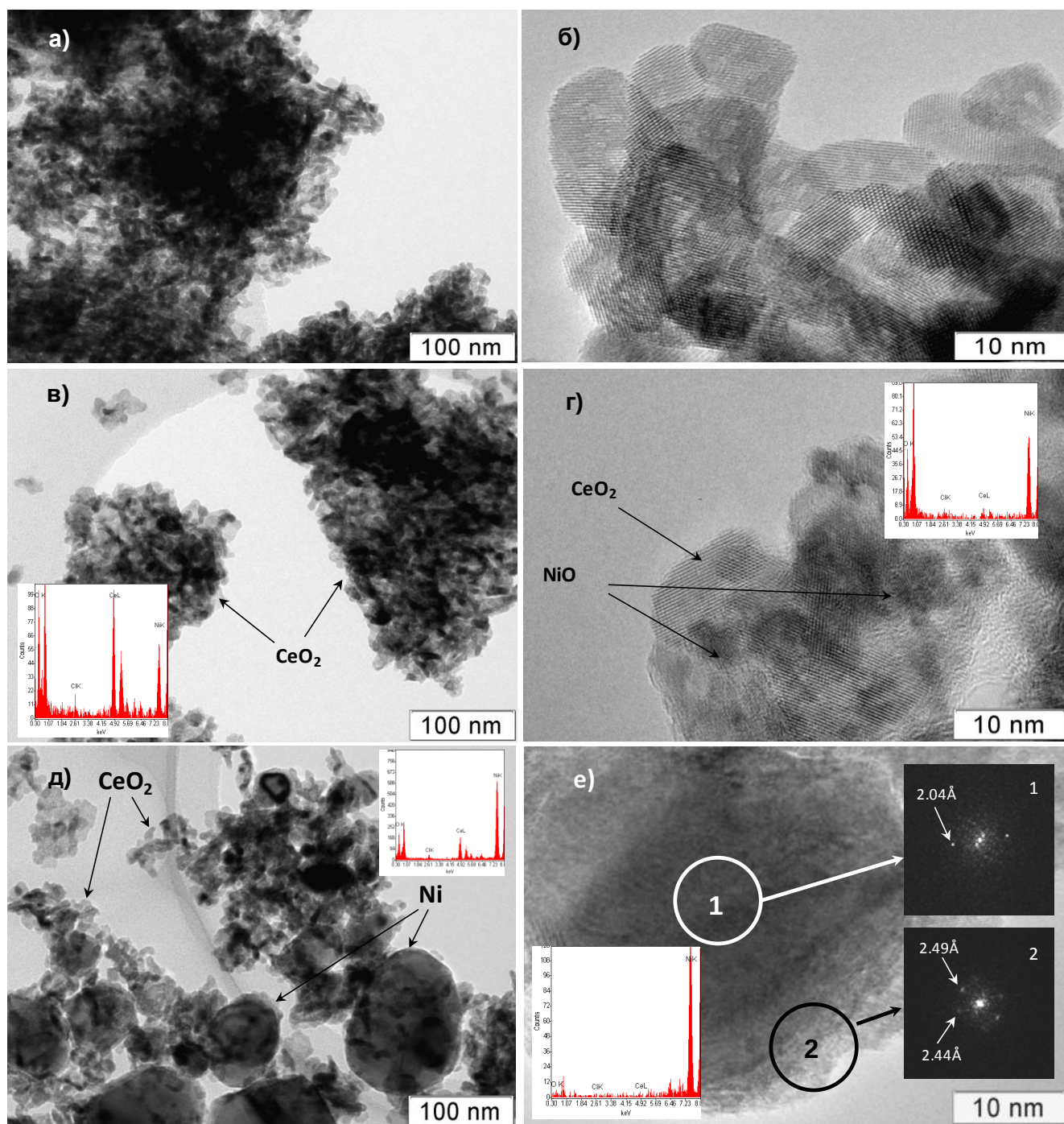


Рисунок 5.12 – Микрофотографии ПЭМ CeO_2 (а,б), $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ (в,г) и $20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ (д,е) катализаторов до реакции вместе со спектрами EDX и фурье-дифрактограммами выделенных областей 1 (центр частицы) и 2 (край частицы).

Такие же крупные агрегаты, состоявшие из мелких частиц CeO_2 размером 10-20 нм, наблюдали и на микрофотографиях никель-цериевых катализаторов. Однако спектры EDX и микрофотографии ПЭМ высокого разрешения для всех $\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ образцов ясно показывали, что помимо оксида церия такие агрегаты содержали еще и мелкие частицы NiO . На Рисунке 5.12в,г представлены микрофотографии $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора до реакции. На обзорной микрофотографии (Рисунок 5.12в) наблюдались только крупные агрегаты частиц

оксида церия, состоявшие, как и в исходном носителе, из более мелких частиц размером 10-20 нм. При более сильном увеличении (Рисунок 5.12г) фиксировались мелкие частицы NiO, размером от 2 до 8 нм с межплоскостными расстояниями $d=2,46 \text{ \AA}$, соответствовавшими грани $\{111\}$ в NiO (PCPDF #47-1049). По-видимому, именно эти мелкие частицы никеля, распределенные по поверхности оксида церия, не детектировались методом РФА (Рисунок 5.10, Таблица 5.2).

В отличие от $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ образцов с низким содержанием Ni (менее 10 мас.%), в $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторах с большим содержанием Ni (20-50 мас.%) наряду с агломератами оксида церия (которые обсуждались выше) наблюдалось образование крупных частиц никеля (20-200 нм), что иллюстрируется микрофотографией ПЭМ $20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора (Рисунок 5.12д). Микрофотография высокого разрешения одной из таких частиц (размером ~ 40 нм) приведена на Рисунке 5.12е. На Фурье-дифрактограмме выделенной области 1 (центр частицы) наблюдались сигналы, соответствовавшие межплоскостному расстоянию $2,04 \text{ \AA}$, которое характерно для грани $\{111\}$ в Ni (PCPDF #04-0850). На Фурье-дифрактограмме выделенной области 2 (край частицы) были видны сигналы, соответствовавшие межплоскостным расстояниям, характерным для грани $\{111\}$ в NiO (PCPDF #47-1049). Это означает, что после процедуры приготовления катализатора, завершавшейся проведением восстановления в токе H_2/He , при выносе образца на воздух происходило только частичное окисление частиц никеля. Процесс окисления протекал не полностью, а затрагивал только очень мелкие частицы, а также внешнюю поверхность крупных частиц никеля, приводя к «корочковому» эффекту. По-видимому, толщина пленки оксида никеля существенно меньше, чем полный размер частицы. По этой причине в РФА дифрактограмме образца $20\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ (Рисунок 5.10) не наблюдалось рефлексов, соответствующих фазе оксида никеля.

С увеличением в катализаторах количества никеля до 30-50 мас.%, согласно данным ПЭМ происходило укрупнение покрытых оксидной оболочкой металлических частиц Ni, сопровождавшееся ростом их общего числа. Это позволяет объяснить появление в РФА дифрактограммах сигналов, соответствующих как металлическому Ni, так и его оксиду.

Кроме этого, из анализа интегральных спектров EDX следует, что все $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторы содержали в своем составе хлор, оставшийся от используемого при приготовлении хлорида никеля. При этом спектры EDX, снятые с различных локальных участков изученных образцов, показали, что хлор находится на оксиде церия и отсутствует на никелевых частицах. Как известно [433–437], хлор может встраиваться в решетку оксида церия, преимущественно заполняя кислородные вакансии. Так как ионный радиус хлора больше ионного радиуса кислорода, происходит искажение решетки CeO_2 . Этот процесс в значительной мере облегчается в условиях восстановительной обработки, и при достаточно

большом количестве вводимого в катализатор хлора может происходить образование фазы оксихлорида церия [436, 437], что и наблюдалось для $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализатора (Рисунок 5.13).

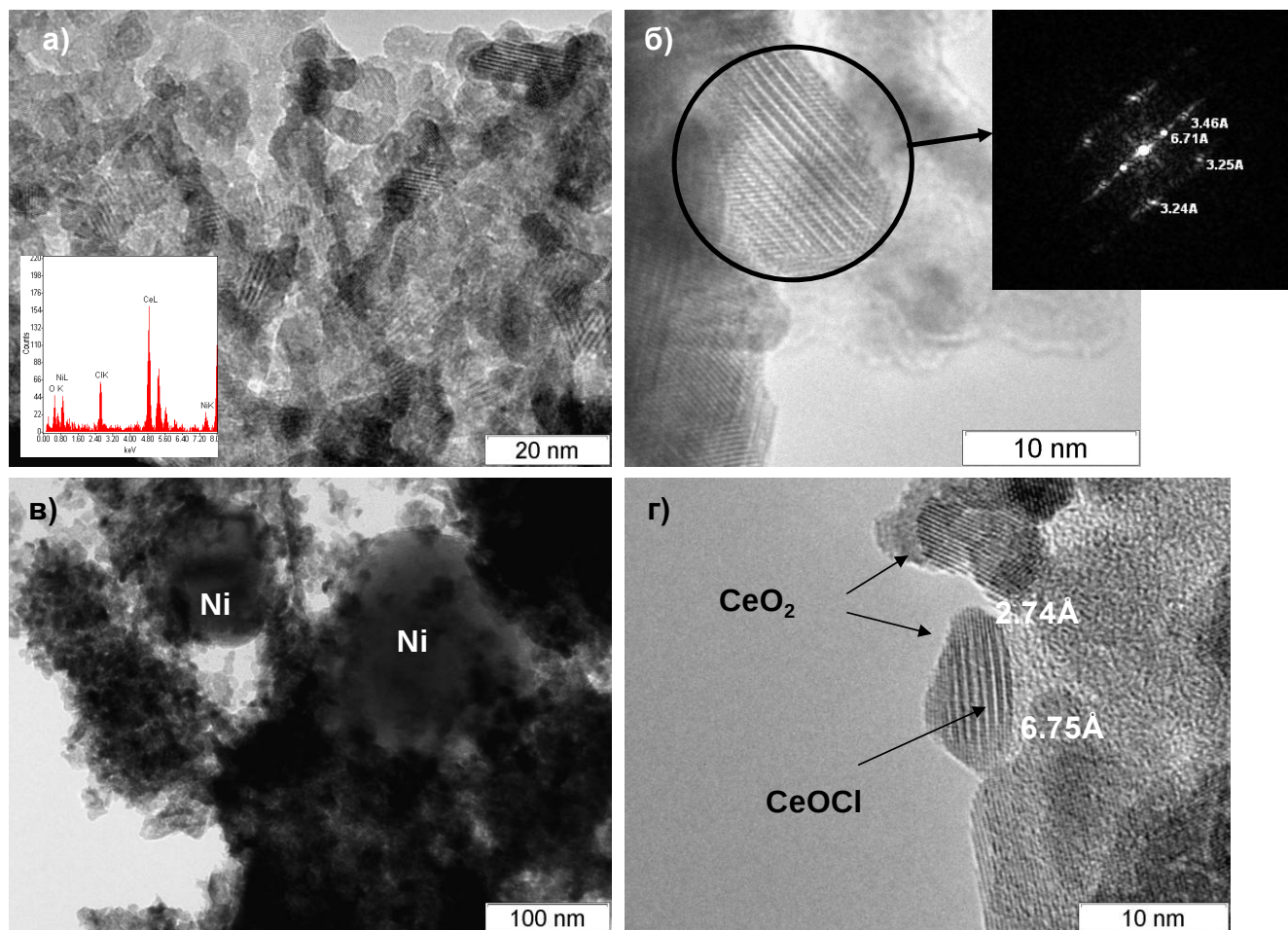


Рисунок 5.13 – Микрофотографии ПЭМ вместе со спектром EDX и фурье-дифрактограммой выделенной области $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализатора до реакции (а-в) и после длительного воздействия направленного электронного пучка (г).

На Рисунке 5.13а кроме частиц оксида церия размером 9-15 нм, присутствует большое количество частиц CeOCl размером 12-20 нм. Микрофотография высокого разрешения одной из таких частиц (размером ~12 нм) приведена на Рисунке 5.13б. Межплоскостное расстояние 6,71 Å, определенное по Фурье-дифрактограмме этой частицы, характерно для грани {001} CeOCl (PCPDF # 74-2033, 52-1843), что более чем в два раза превосходит межплоскостное расстояние в CeO_2 .

На Рисунке 5.13в видны крупные (размером 80-120 нм) частицы никеля, при этом мелких частиц, которые в основном присутствовали в $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторе (Рисунок 5.12г), не наблюдали. Таким образом, для $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ катализатора все данные, полученные методом ПЭМ, в полной мере согласуются с данными РФА и результатами измерения удельной поверхности (Рисунок 5.11, Таблица 2.5 и 5.2). По-видимому, именно большое количество

хлора на поверхности оксида церия и, как следствие, образование фазы оксихлорида церия препятствует закреплению никеля на поверхности носителя в высокодисперсном состоянии во время процедуры приготовления катализатора.

Как и в случае остальных $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов, спектры EDX, снятые с различных локальных участков $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ образца, показали, что хлор находится в агломератах частиц оксида церия и оксихлорида церия, в то время как на никелевых частицах хлор отсутствовал.

Микрофотографии ПЭМ $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов после реакции не имели каких-либо отличий по сравнению с образцами до реакции.

Тот факт, что фаза оксихлорида церия в образцах с меньшим содержанием хлора на микрофотографиях ПЭМ и спектрах РФА не наблюдалась, может быть объяснен низкой окристаллизованностью частиц, недостаточным количеством введенного хлора, необходимого для образования фазы CeOCl , а также влиянием кислорода воздуха. Как было убедительно показано в работе [434], образование хорошо окристаллизованных частиц CeOCl в Pd/CeO_2 катализаторе, приготовленном из хлорида палладия, происходит при температуре восстановления выше 400°C . Если катализатор восстанавливали при 300°C на микрофотографиях ПЭМ высокого разрешения удавалось фиксировать лишь плоские, двумерные объекты, которые авторы работы относили к образующимся зародышам CeOCl на поверхности оксида церия. При этом в таких образцах методом РФА образование CeOCl не детектировалось. Кроме этого, авторы [434] обнаружили, что при комнатной температуре поверхность частицы CeOCl в Pd/CeO_2 катализаторе под воздействием окислительной среды претерпевает обратимую трансформацию в оксид церия с одновременным частичным хлорированием металлических частиц палладия и переходом Ce^{3+} в Ce^{4+} [433, 438]. Последующее восстановление в водороде приводит к реконструкции CeOCl . Оксид церия, образующийся на поверхности частиц CeOCl , выполняет защитную функцию, препятствуя дальнейшему окислению, поэтому значительная часть фазы CeOCl в течение нескольких месяцев сохранялась в находящемся на воздухе Pd/CeO_2 катализаторе [433, 438]. По-видимому, аналогичная ситуация проявлялась и для $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов. Это подтверждается следующим наблюдением. При съемке $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,65})/\text{CeO}_2$ образца было обнаружено, что под воздействием направленного пучка электронного микроскопа происходит постепенное превращение оксихлорида церия в оксид церия, начинающееся с периферии частицы оксихлорида. Однако через некоторое время процесс завершался, что выражалось в остановке превращения на частице оксихлорида церия, покрытой корочкой из оксида церия (Рисунок 5.13г). При этом следует отметить, что частицы оксихлорида церия были стабильны - при хранении катализатора в течение 8 месяцев на воздухе в закрытой емкости значительных

видимых изменений состава и структуры катализатора на микрофотографиях ПЭМ не наблюдали, что находится в полном согласии с работами [433, 434, 438].

5.2.4.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Исследования никель-цериевых катализаторов методом РФЭС показали наличие на поверхности катализаторов никеля, кислорода, церия, хлора и незначительной примеси углерода. Состояние церия, никеля и хлора характеризовали по линиям Ce3d, Ni2p и Cl2p, соответственно. Прежде всего, следует заметить, что все спектры (Ce3d, Ni2p и Cl2p) образцов катализаторов до реакции соответствовали спектрам тех же образцов после реакции.

На Рисунке 5.14а представлен РФЭ спектр линии Ce3d 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора до реакции. Данная линия имеет сложную спектральную структуру и является суперпозицией сигналов от трех- и четырехвалентного церия [439]. Согласно [439], сигнал от Ce⁴⁺ представлен тремя дублетами: U'''/V''', U''/V'' и U'/V'; а сигнал от Ce³⁺ представлен двумя дублетами, именуемыми соответственно: U'/V' и U⁰/V⁰. Энергии связей, определенные из РФЭ-спектров (Рисунок 5.14а) для дублетов Ce³⁺ и Ce⁴⁺, хорошо согласуются с данными, приведенными в [439]. Поверхностное атомное отношение Ce³⁺/Ce⁴⁺, определенное из интегральных интенсивностей линий Ce³⁺ и Ce⁴⁺, составило величину ~ 0,2. Отметим, что Ce3d РФЭ-спектры для всех yNi(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторов были идентичны Ce3d спектру для 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора, представленному на Рисунке 5.14а. Кроме этого, значения энергии связей дублетов и поверхностное отношение Ce³⁺/Ce⁴⁺ для yNi(Cl_x)/CeO₂ катализаторов при одинаковом значении x были одинаковыми. Поверхностное отношение Ce³⁺/Ce⁴⁺ слегка увеличивалось с увеличением содержания хлора и не зависело от содержания никеля в катализаторе.

На Рисунке 5.14б приведены спектры Ni2p_{3/2} для катализаторов с различным суммарным содержанием никеля до воздействия реакционной среды. Спектр Ni2p_{3/2} представлен основным пиком упругого выхода электрона с E_{св} ~ 855 эВ и шейк-ап (shake-up) сателлитом при 861 эВ. Основной пик Ni2p_{3/2} для 2Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора с низким содержанием никеля с энергией связи 855,5 эВ указывает на присутствие никеля в окисленном состоянии (Ni²⁺). Интенсивность шейк-ап сателлита сильно уменьшена из-за отсутствия протяженных частиц в окисленном состоянии Ni²⁺. Увеличение интенсивности шейк-ап сателлита для 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора указывает на формирование частиц NiO [363], что согласуется с данными ПЭМ (см. предыдущий раздел).

Увеличение содержания никеля в катализаторе до 18,4–46,1 мас. % приводило к изменению основного пика в спектре линии Ni2p_{3/2} с E_{св} = 855,5 эВ для NiO за счет

возникновения плеча с $E_{\text{св}} = 853,5$ эВ. Энергия связи для плеча превышала значения $E_{\text{св}}(\text{Ni}2\text{p}) = 852,5\text{--}852,8$ эВ для металлического никеля [363]. Есть все основания полагать, что металлический никель, наблюдаемый методами РФА и ПЭМ (см. предыдущие разделы), ответственен за возникновение этого плеча. Судя по всему, это слабоокисленная форма никеля, которая образуется в результате поверхностного окисления металлических частиц кислородом воздуха или оксидом церия. Тонкий слой оксида, находясь на поверхности металла, может иметь энергию связи линии Ni2p промежуточную между чистым металлом и оксидом. Именно такие частицы никеля как раз и наблюдались на микрофотографиях ПЭМ для никель-цериевых катализаторов с содержанием никеля 18,4–46,1 вес. % (Рисунок 5.12), а также на дифрактограммах РФА (Рисунок 5.10).

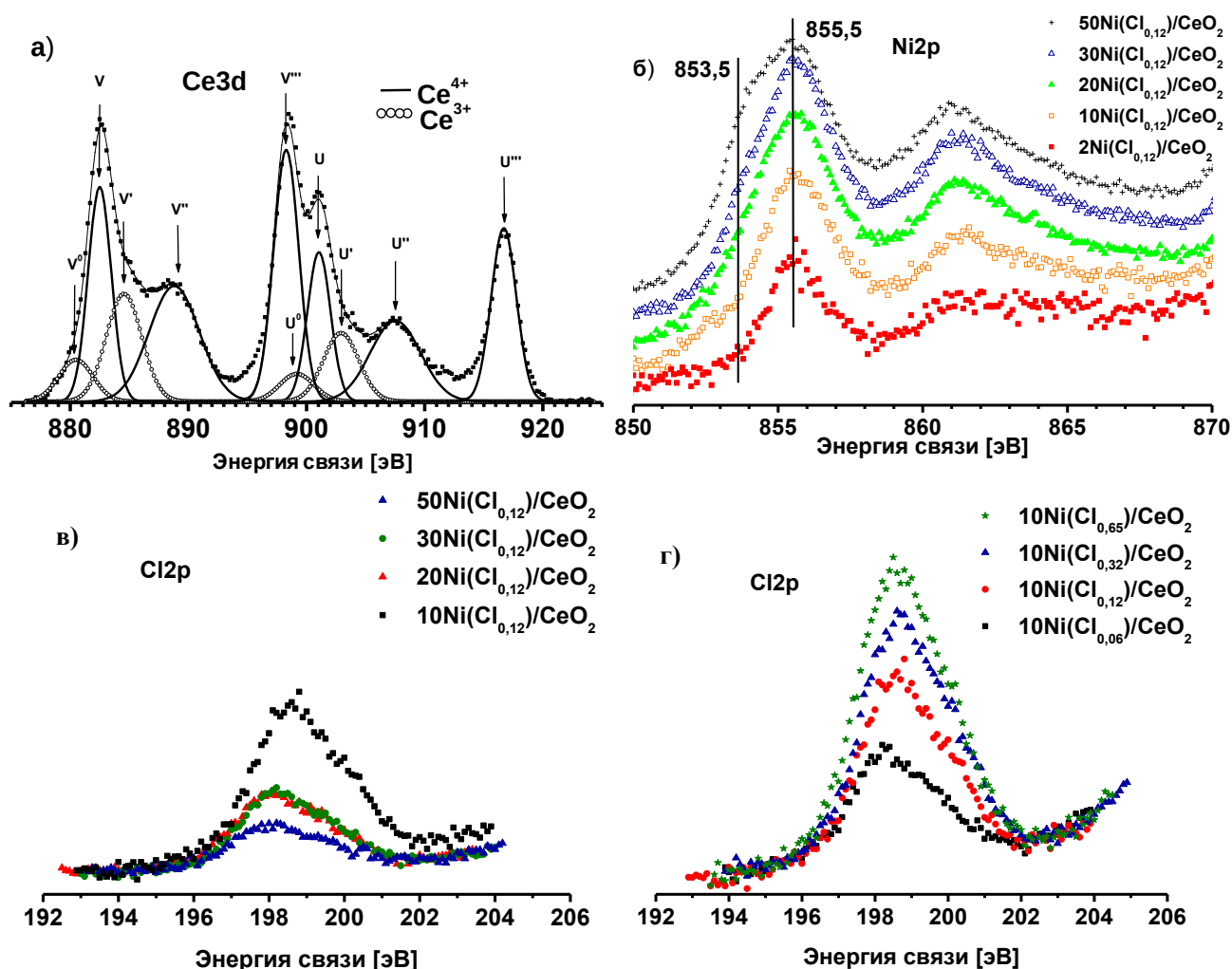


Рисунок 5.14 – РФЭ спектры: линии Ce3d (а) для 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора до реакции; линии Ni2p_{3/2} (б) и Cl2p (в) для yNi(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторов, где y = 2, 10, 20, 30, 50 (до реакции); линии Cl2p (г) для 10Ni(Cl_x)/CeO₂ катализаторов до реакции, где x = 0,06; 0,12; 0,32; 0,65. Спектр Ce3d разделен на компоненты, соответствующие сигналам от Ce³⁺ и Ce⁴⁺.

На Рисунке 5.14г приведены спектры линии Cl2p для 10Ni(Cl_x)/CeO₂ катализаторов до реакции, где $x = 0,06; 0,12; 0,32; 0,65$. Сигнал представлен традиционным трудноразделимым дублетом спин-орбитальных компонент 3/2 и 1/2 линии Cl2p. Поэтому пик имеет ассиметричную форму. Все спектры содержали пик одинаковой формы с энергией связи ~198,5 эВ, что свидетельствует об образовании одной и той же поверхностной формы Cl⁻.

На Рисунке 5.15 представлены зависимости поверхностного атомного отношения Cl/Ce, рассчитанного из данных РФЭС, от x (атомного отношения Cl/CeO₂, рассчитанного на основании данных процедуры приготовления катализатора) для катализаторов 10Ni(Cl_x)/CeO₂, 30Ni(Cl_x)/CeO₂, 50Ni(Cl_x)/CeO₂ до реакции и 10Ni(Cl_x)/CeO₂ после реакции. Видно, что увеличение x , т.е. количества хлора, введенного во время приготовления, приводило к линейному увеличению поверхностного атомного отношения Cl/Ce. Более того, это отношение было одинаковым как для исходных катализаторов, так и образцов после реакции и не зависело от количества никеля. По аналогии с результатами, представленными в [438, 440, 441], можно сделать заключение, что во время синтеза $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов с использованием хлорсодержащих предшественников активного компонента (NiCl₂), происходит формирование стабильного поверхностного оксихлорида церия Ce³⁺OCl.

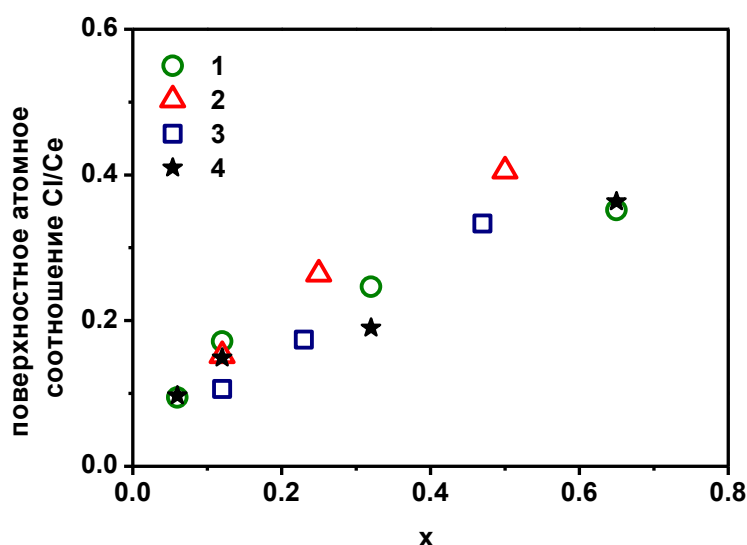


Рисунок 5.15 – Зависимости атомного поверхностного соотношения Cl/Ce, полученного с помощью РФЭС анализа, от параметра x (атомного отношения Cl/CeO₂, рассчитанного исходя из методики приготовления) для 10Ni(Cl_x)/CeO₂ (1), 30Ni(Cl_x)/CeO₂ (2), 50Ni(Cl_x)/CeO₂ (3) до реакции и 10Ni(Cl_x)/CeO₂ (4) катализатора после реакции.

5.2.4.5 Предполагаемая модель $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов

Сравнительный анализ, проведенный на основании данных РФА, ПЭМ, EDX и РФЭС для синтезированной серии никель-цериевых катализаторов позволяет следующим образом суммировать полученные результаты:

- 1) Параметр решетки и кристаллический размер CeO_2 одинаковы для всех синтезированных $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторов. Количество никеля в образце не оказывало влияния на параметр решетки и кристаллический размер оксида церия.
- 2) Увеличение количества хлора в образце приводило к увеличению параметра решетки CeO_2 , по-видимому, за счет образования поверхностного оксихлорида церия, параметр решетки которого превышает параметр решетки оксида церия.
- 3) Хлор, вводимый в катализатор на стадии приготовления, образует с оксидом церия стабильный поверхностный оксихлорид Ce^{3+}OCl . При большом содержании хлора в образце оксихлорид церия образует хорошо окристаллизованную фазу, частицы которой отчетливо видны на дифрактограммах РФА и микроснимках ПЭМ.
- 4) В катализаторах с низким содержанием никеля (1,8-9,8 мас.%) весь никель равномерно распределяется по поверхности оксида церия в виде мелких частиц NiO размером 2-8 нм.
- 5) В катализаторах с большим содержанием никеля (28,3-46,1 мас.%) помимо NiO , находящегося в высокодисперсном состоянии, размером 2-8 нм, также образуются крупные частицы Ni^0 размером 45-200 нм, покрытые оксидной пленкой NiO .
- 6) Увеличение количества хлора в образце способствует существенному укрупнению никелевых частиц.
- 7) $S_{\text{БЭТ}}$ в $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализаторах изменялась с 75 до 43 $\text{м}^2\text{г}^{-1}$, поверхностное атомное отношение Cl/Ce составляло $\sim 0,15$, а количество никеля возрастало от 1,9 до 46,1 мас.%.

Высокая активность в метанировании оксидов углерода и низкая селективность в избирательном метанировании CO катализаторов с высоким содержанием никеля по сравнению с катализаторами с низким содержанием никеля может быть обусловлена следующим. Так как основные центры адсорбции CO_2 на носителе блокированы хлором, метанирование CO_2 , по-видимому, начинает идти главным образом на крупных никелевых частицах. Данное предположение основано на результатах [432], где авторы наблюдали существенное увеличение конверсии CO_2 в CH_4 при увеличении размера частиц никеля, находящихся на оксиде церия.

5.2.5 Влияние метода введения хлора на активность и селективность Cl-содержащих 10Ni/CeO₂ катализаторов

Итак, как было показано в разделах 5.2.1-5.2.4 данной Главы, среди катализаторов серии yNi(Cl_x)/CeO₂, приготовленных методом пропитки CeO₂ водными растворами смеси нитрата и хлорида никеля, наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования СО был 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатор. Следующий этап исследований был сосредоточен на изучении влияния метода введения хлора в Ni/CeO₂ катализатор. С этой целью методом пропитки были приготовлены 10Ni/CeO₂, 10Ni(Cl*)/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*) и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторы, содержавшие 10 мас.% Ni, сопоставлены их физико-химические характеристики и каталитические свойства в реакции избирательного метанирования СО. В Таблице 5.3 представлены отличительные особенности методик их приготовления (их детальное описание приведено в разделах 2.2.2.3 и 2.2.2.4 Главы 2).

Таблица 5.3 - Особенности методик введения хлора в Ni/CeO₂ катализаторы.

Катализатор	Последовательность стадий приготовления
10Ni/CeO ₂	1. Пропитка CeO ₂ водным раствором Ni(NO ₃) ₂ , сушка, восстановление Ni
10Ni(Cl*)/CeO ₂	1. Пропитка CeO ₂ водным раствором Ni(NO ₃) ₂ , сушка, восстановление Ni 2. Пропитка водным раствором NH ₄ Cl, сушка, восстановление
10Ni/CeO ₂ (Cl*)	1. Пропитка CeO ₂ водным раствором NH ₄ Cl, сушка, восстановление 2. Пропитка CeO ₂ водным раствором Ni(NO ₃) ₂ , сушка, восстановление Ni
10Ni(Cl)/CeO ₂	1. Пропитка CeO ₂ водным раствором NiCl ₂ , сушка, восстановление Ni

На основании сопоставительного анализа полученных результатов основное внимание в данном разделе было уделено обсуждению следующих вопросов в отношении реакции избирательного метанирования СО:

- влияния метода введения хлора в катализатор на его структурные характеристики и каталитические свойства;
- взаимосвязи дисперсности нанесенных частиц Ni и содержания хлора на свойства катализаторов.

5.2.5.1 Физико-химические свойства

В Таблице 5.4 для удобства сопоставления приведены основные физико-химические характеристики 10Ni/CeO₂, 10Ni(Cl*)/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*) и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов, а именно: содержание никеля и хлора, общая удельная поверхность (S_{бэт}), фазовый состав, содержание фаз и размер нанесенных частиц Ni по данным РФА, размер и удельная поверхность частиц металлического Ni по данным хемосорбции СО.

Таблица 5.4 – Физико-химические характеристики катализаторов.

Катализаторы	Ni/Cl ^a , мас. %	S _{БЭТ} ^б , м ² ·г ⁻¹	Фазовый состав ^в	Оценка количества фаз ^г , мас. %	D _{РФА} ^д , нм	D _{Ni} ^е , нм	S _{Ni} ^ж , м ² ·г _{кат} ⁻¹
10Ni/CeO ₂	7,4/0	88	Ni	4	10	13	3,8
			CeO ₂	96	9		
10Ni/CeO ₂ (Cl*)	7,8/1,5	70	Ni	~5	21	17	3,1
			CeO ₂	~95	9		
10Ni(Cl*)/CeO ₂	8,4/8,0	48	Ni	8	22	30	1,7
			CeO ₂	57	9,5		
			CeOCl	35	14,5		
10Ni(Cl)/CeO ₂	9,7/8,5	56	Ni	10	>100	120	0,5
			CeO ₂	48	9,5		
			CeOCl	42	19		

^aФактическое содержание Ni и Cl;^бУдельная поверхность катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота;^{в-д}Фазовый состав, оценка количества фаз и размер частиц по данным РФА;^{е, ж}Размер частиц Ni и удельная поверхность частиц Ni по данным хемосорбции CO.

Согласно химическому анализу (Таблица 5.4) содержание никеля (7,4–9,7 мас.%) во всех катализаторах было близко к расчетному значению (10 мас.%). Фактическое содержание хлора было значительно ниже расчетного значения (~ 12 мас.%) для Cl-содержащих катализаторов. Содержание хлора в 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ образцах составляло 8,0 и 8,5 мас.%, соответственно. Образец 10Ni/CeO₂(Cl*) содержал ~ 1,5 мас.% хлора. По всей видимости, значительное количество хлора переходит в газовую фазу в процессе приготовления катализаторов.

Удельная поверхность 10Ni/CeO₂ (88 м²·г⁻¹) была близка к S_{БЭТ} чистого CeO₂ (100 м²·г⁻¹). Удельная поверхность 10Ni/CeO₂(Cl*) (70 м²·г⁻¹), 10Ni(Cl)/CeO₂ (56 м²·г⁻¹) и 10Ni(Cl*)/CeO₂ (46 м²·г⁻¹) катализаторов была значительно ниже, чем S_{БЭТ} для CeO₂ и 10Ni/CeO₂.

На Рисунке 5.16 представлены дифрактограммы носителя CeO₂, 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов после проведения реакции, а также дифрактограмма CeOCl из базы данных JCPDS-ICDD. Результаты анализа этих дифрактограмм приведены в Таблице 5.4.

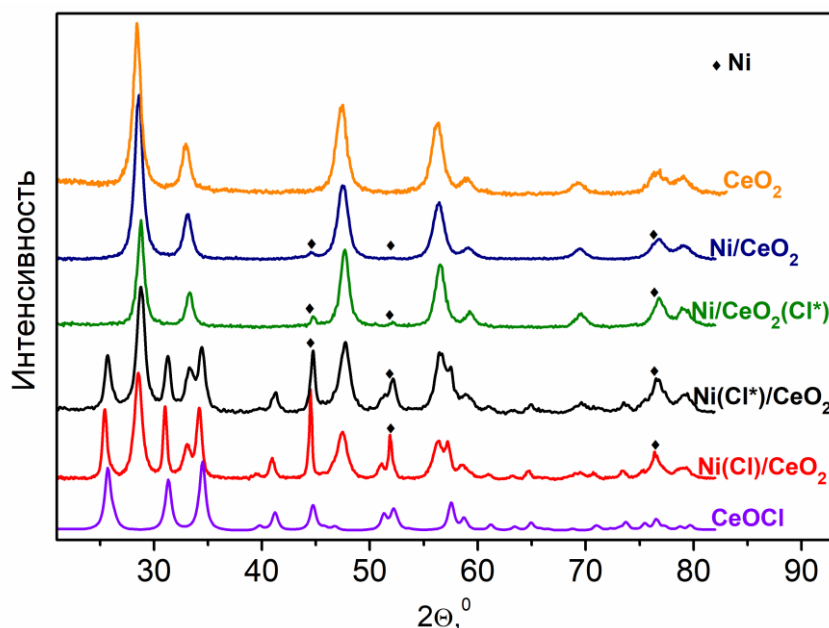
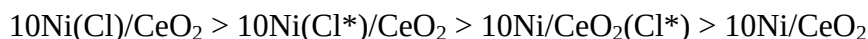


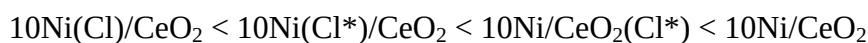
Рисунок 5.16 – Дифрактограммы катализаторов $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)$, CeO_2 и CeOCl .

Как видно из Рисунка 5.16, дифрактограммы всех образцов катализаторов содержали фазы CeO_2 и Ni . Размер частиц CeO_2 был одинаковым (~ 10 нм) для всех катализаторов (Таблица 5.4). Содержание никеля в $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторах по данным химического анализа и РФА было близко, что указывает на отсутствие высокодисперсных частиц на поверхности носителя. Содержание Ni в $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)$ катализаторах по данным метода РФА было ниже ($\sim 4\text{--}5$ мас.%), чем его фактическое ($7,4\text{--}7,8$ мас.%) содержание. Это означает, что Ni в этих катализаторах присутствовал не только в виде хорошо окристаллизованных частиц, но и в виде высокодисперсных или аморфных частиц. В целом, это находится в хорошем согласии с результатами, полученными для $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов, которые обсуждались в разделах 5.2.2-5.2.4 данной Главы.

Размер частиц Ni ($D_{\text{РФА}}$) для катализаторов изменялся в пределах $10 \div 100$ нм (Таблица 5.4) и уменьшался в ряду:



Этот ряд изменения размера нанесенных частиц Ni для катализаторов полностью подтверждается данными по хемосорбции CO (D_{Ni}). Удельная поверхность Ni (S_{Ni}) для катализаторов увеличивалась в диапазоне от $0,5$ до $3,8 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ в ряду:



Это согласуется с данными по размеру частиц Ni ($D_{\text{РФА}}$ и D_{Ni}) в этих катализаторах. Хлорсодержащие катализаторы $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ кроме фаз оксида церия и никеля содержали фазу CeOCl (Таблица 5.4) с размером частиц $D_{\text{РФА}}$ $19,0$ и $14,5$ нм,

соответственно. Образование фазы CeOCl в этих катализаторах было вполне естественным, учитывая результаты работ [433, 438, 441–443], в которых было продемонстрировано, что при приготовлении катализаторов Pd/CeO_2 и Rh/CeO_2 использование хлоридов Pd и Rh и последующее восстановление в водороде приводило к образованию фазы CeOCl .

Содержание фазы CeOCl по данным РФА для $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ было равно ~ 40 мас.%, что соответствует содержанию хлора ~ 8 мас.% и оказывается близким к фактическому содержанию хлора в образцах (Таблица 5.4). Таким образом, снижение $S_{\text{БЭТ}}$ для образцов $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ по сравнению с $S_{\text{БЭТ}}$ CeO_2 и Ni/CeO_2 связано с образованием значительного количества фазы CeOCl , которая имеет больший размер кристаллитов, чем у CeO_2 .

В $10\text{Ni/CeO}_2(\text{Cl}^*)$ катализаторе содержание хлора было 1,5 мас.%, что значительно меньше, чем в $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$, и при этом отсутствовала фаза CeOCl (Рисунок 5.16 и Таблица 5.4), что, по-видимому, связано с методом приготовления этого образца. $10\text{Ni/CeO}_2(\text{Cl}^*)$ катализатор был получен пропиткой чистого носителя CeO_2 раствором NH_4Cl (Таблица 5.3 и раздел 2.2.2.4 Главы 2). Согласно [433, 438, 441], образованию фазы CeOCl в восстановительной атмосфере способствуют частицы металла, нанесенные на CeO_2 , которые являются местами диссоциации водорода, атомы которого благодаря спилловеру могут взаимодействовать с носителем, тем самым облегчается восстановление Ce^{4+} до Ce^{3+} , и, соответственно, растет количество центров для закрепления ионов хлора. В отсутствии частиц металла хлор закрепляется лишь на центрах Ce^{3+} , присутствующих на поверхности исходного оксида церия. При этом образование фазы CeOCl становится затруднительным, поскольку чистый CeO_2 не восстанавливается в водороде при температуре менее 350°C (см. Рисунок 5.3 и [433]), в то время как NH_4Cl полностью разлагается до 350°C .

Методом HAADF-STEM-микроскопии были получены микроснимки и применен метод EDX-картирования, позволяющий определить распределение элементов Ni , Ce и Cl в $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ (Рисунок 5.17), $10\text{Ni/CeO}_2(\text{Cl}^*)$ (Рисунок 5.18) и 10Ni/CeO_2 (Рисунок 5.19) катализаторах после проведения реакции. Снимки до и после реакции избирательного метанирования CO в реформате были близки. Микроснимки HAADF-STEM (Рисунки 5.17-5.19а) оказались малоинформативными для идентификации нанесенных частиц Ni из-за низкой контрастности Ni на оксиде церия. Значительно больше данных по распределению Ni , Ce и Cl дал метод EDX-картирования. Из Рисунка 5.17б-г видно, что Ce и Cl были равномерно распределены по образцу $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$; карты распределения Cl и Ce совпадают. Это указывает на наличие между ними химического взаимодействия и служит весомым аргументом в пользу предположения, что на поверхности катализатора происходит образование CeOCl . В отличие от Cl и Ce , Ni был распределен неравномерно и представлен мелкими частицами и

более крупными агломератами размером 20-200 нм. Видно, что между картами распределения Ni и Cl нет соответствия. Это позволяет заключить, что между Ni и Cl не происходило какого-либо специфического взаимодействия, и хлор находился преимущественно на поверхности оксида церия. Аналогичная картина наблюдалась для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)$ (Рисунок 5.18), и $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (см. раздел 5.2.4.3 данной Главы). Отметим, что в катализаторе $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (Рисунок 5.19), никель был представлен мелкими частицами и более крупными агломератами размером 20-50 нм.

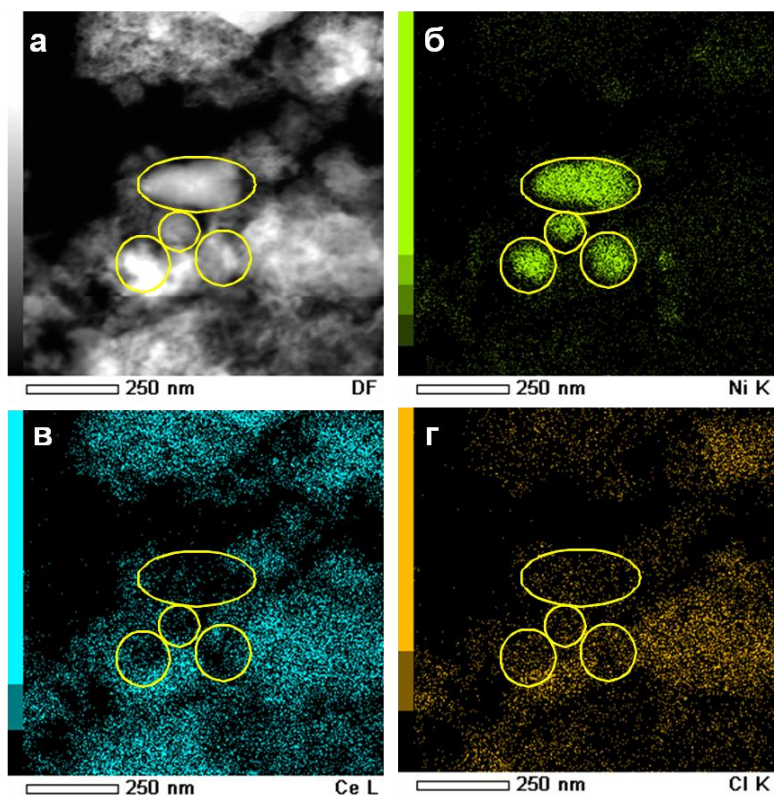


Рисунок 5.17 – Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б), Ce (в) и Cl (г) катализатора $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$. Выделенные круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

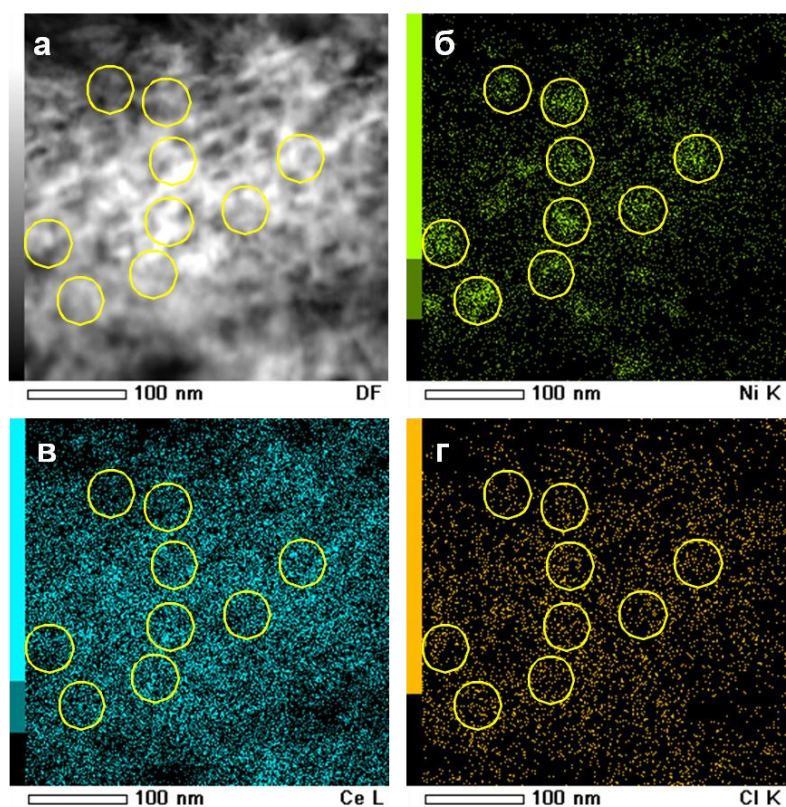


Рисунок 5.18 – Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б), Ce (в) и Cl (г) катализатора $10\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)$. Выделенные круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

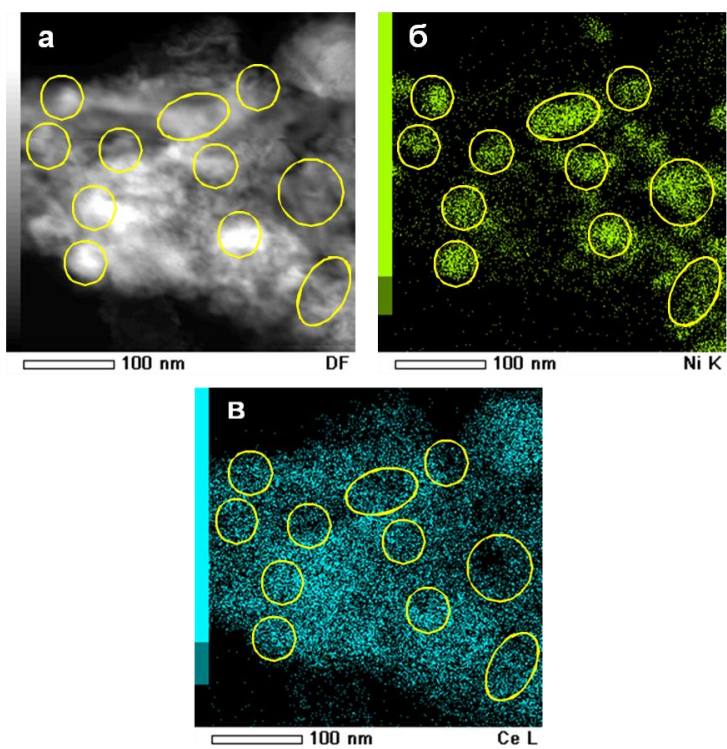


Рисунок 5.19 – Микроснимок HAADF-STEM (а), EDX-картирование (распределение) Ni (б) и Ce (в) катализатора $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$. Выделенные круги обозначают области расположения агрегатов Ni частиц.

На Рисунках 5.20-5.22 приведены РФЭ-спектры Ce3d, Ni2p и Cl2p. Обзорный РФЭ-спектр показал, что на поверхности всех катализаторов присутствуют церий, кислород, никель и в незначительном количестве углерод, а также хлор в хлорсодержащих катализаторах. Для 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов после реакции результаты анализа этих спектров, а именно: атомные отношения Cl/Ce и Ce³⁺/Ce (где Ce = Ce³⁺ + Ce⁴⁺) в поверхностном слое катализаторов, приведены в Таблице 5.5. Кроме того, в этой таблице приведены атомные отношения Cl/Ce в катализаторах по данным химического анализа. Видно, что для Cl-содержащих катализаторов отношение Cl/Ce (для поверхности) составляло величину 0,61 для 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 0,23 для 10Ni(Cl)/CeO₂ и 10Ni/CeO₂(Cl*). Для Ni(Cl*)/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов высокие значения атомных отношений Cl/Ce (для поверхности) вполне ожидаемы, учитывая высокие атомные отношения Cl/Ce в объеме катализаторов (Таблица 5.5) и образование фазы CeOCl (Таблица 5.4). Для 10Ni/CeO₂(Cl*) катализатора атомное отношение Cl/Ce (0,23) на поверхности было значительно выше, чем в объеме (0,08). Это свидетельствует о том, что почти весь хлор находился на поверхности этого катализатора.

В целом, это означает, что хлор в изученных катализаторах находился в виде фазы CeOCl или, по крайней мере, в виде поверхностных соединений CeOCl. Для 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов атомное отношение Ce³⁺/Ce (Таблица 5.5) на поверхности было выше, чем типичное значение (0,2) для чистой фазы CeO₂. Этот факт можно объяснить присутствием фазы CeOCl в этих катализаторах (Таблица 5.4). Для 10Ni/CeO₂ и 10Ni/CeO₂(Cl*) катализаторов атомное отношение Ce³⁺/Ce на поверхности было близко к 0,2 (типичному значению для чистой фазы CeO₂), что также было ожидаемо: 10Ni/CeO₂ катализатор не содержал добавок хлора, которые приводят к увеличению доли Ce³⁺ за счет образования фазы CeOCl; а в 10Ni/CeO₂(Cl*) катализаторе фаза CeOCl не наблюдалась, и хлор, наиболее вероятно, закреплялся на центрах Ce³⁺ на поверхности носителя в виде поверхностных соединений CeOCl.

Таблица 5.5 – Атомное отношение Cl/Ce и Ce³⁺/Ce на поверхности катализаторов

Катализатор	Cl/Ce		Ce ³⁺ /Ce на поверхности ^a
	На поверхности ^a	В объеме ^b	
10Ni/CeO ₂	–	–	0,22
10Ni(Cl*)/CeO ₂	0,61	0,46	0,50
10Ni(Cl)/CeO ₂	0,23	0,5	0,31
10Ni/CeO ₂ (Cl*)	0,23	0,08	0,20

^a данные РФЭС;

^b данные химического анализа.

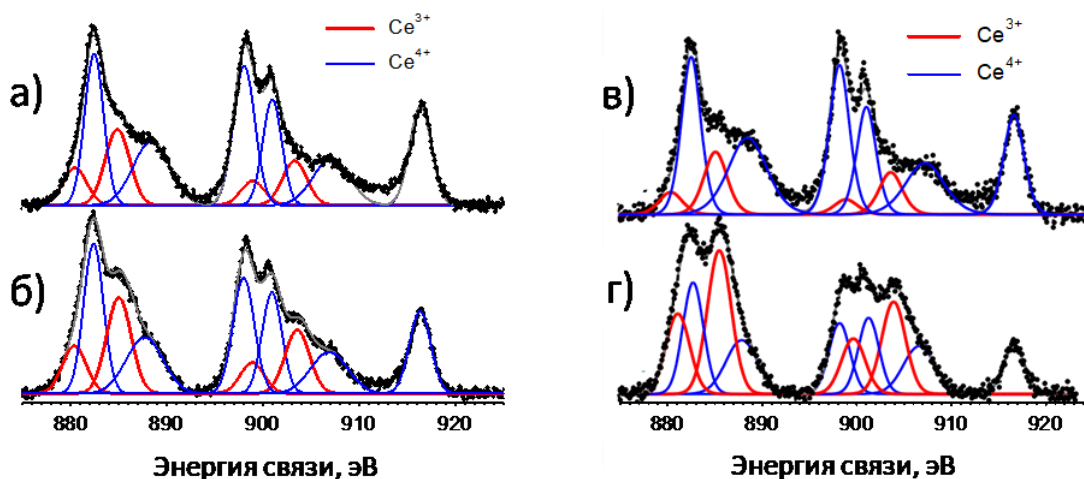


Рисунок 5.20 – РФЭ спектры Ce3d для 10Ni/CeO₂ (а), 10Ni(Cl)/CeO₂ (б), 10Ni/CeO₂(Cl*) (в) и 10Ni(Cl*)/CeO₂ (г) катализаторов.

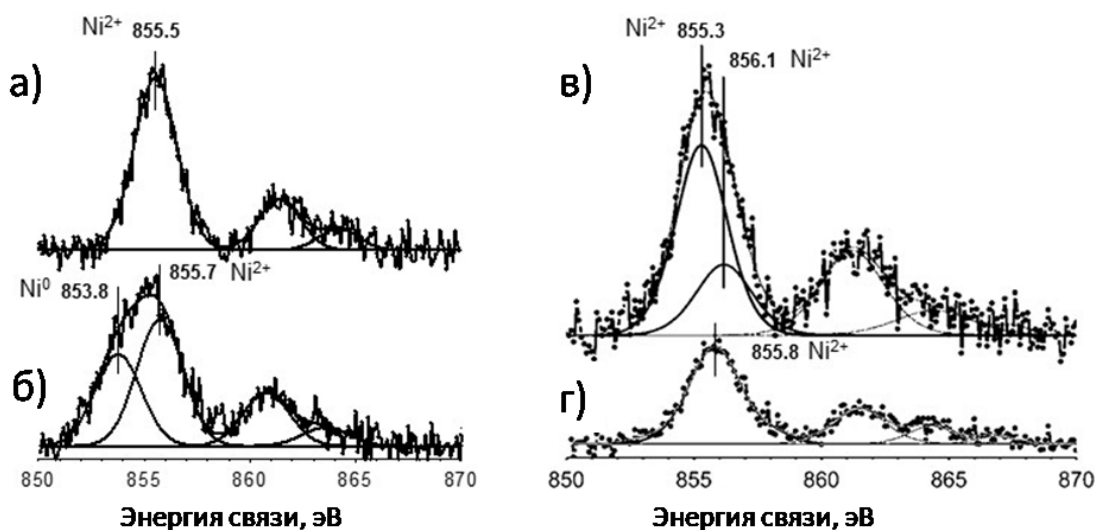


Рисунок 5.21 – РФЭ спектры Ni2p для 10Ni(Cl)/CeO₂ (а), 10Ni/CeO₂ (б), 10Ni/CeO₂(Cl*) (в) и 10Ni(Cl*)/CeO₂ (г) катализаторов. Точки – эксперимент; линии – компоненты Ni⁰ и Ni²⁺.

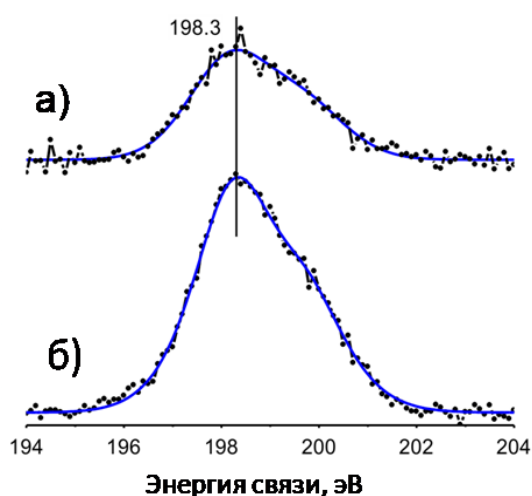


Рисунок 5.22 – РФЭ спектры Cl2p для 10Ni/CeO₂(Cl*) (а) и 10Ni(Cl*)/CeO₂ (б) катализаторов.

5.2.5.2 Каталитические свойства

На Рисунке 5.23 приведены температурные зависимости конверсии CO (X_{CO}) и CO₂ (X_{CO_2}), концентрации CO на выходе из реактора ($[CO]_{\text{вых}}$) и селективности (S) при протекании реакции избирательного метанирования CO на 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂. Видно, что все катализаторы были активны в метанировании CO и CO₂ и демонстрировали схожие температурные зависимости X_{CO} , X_{CO_2} , $[CO]_{\text{вых}}$ и S. При увеличении температуры X_{CO} и X_{CO_2} увеличивались; концентрация $[CO]_{\text{вых}}$ снижалась, достигала минимума, а затем возрастала; S_{CO} – уменьшалась. Заметим, что эти температурные зависимости были типичными для реакции избирательного метанирования CO и детально обсуждались ранее в данной Главе. Как уже было убедительно показано в Разделе 5.2.1, увеличение $[CO]_{\text{вых}}$ после достижения минимума обусловлено протеканием реакции обратной паровой конверсии CO, а уменьшение S_{CO} – одновременным протеканием реакции метанирования CO₂.

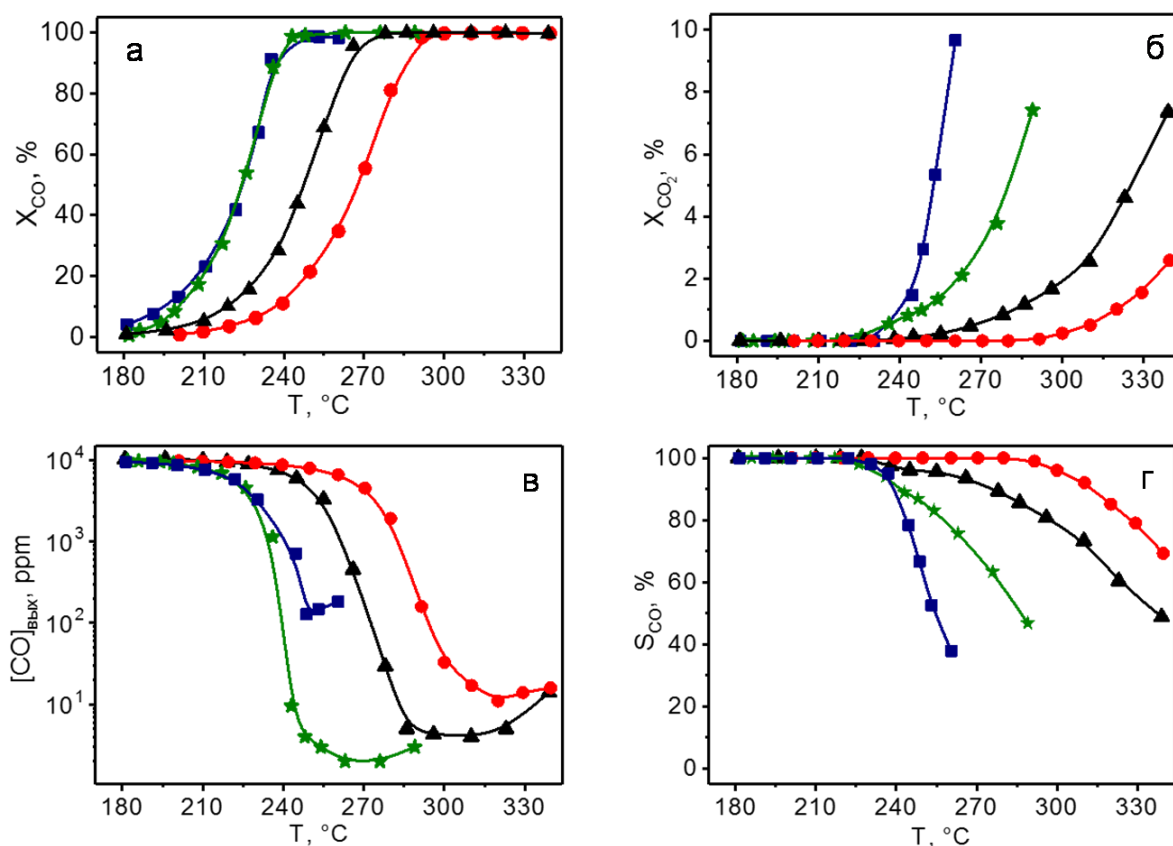
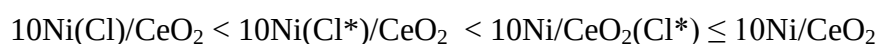


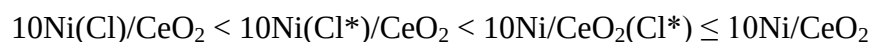
Рисунок 5.23 – Температурные зависимости конверсии CO (а) и CO₂ (б), выходной концентрации CO (в) и селективности (г) при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на 10Ni/CeO₂ (■), 10Ni/CeO₂(Cl*) (★), 10Ni(CI*)/CeO₂ (▲) и 10Ni(CI)/CeO₂ (●) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 29000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Из Рисунка 5.23а видно, что X_{CO} для всех катализаторов возрастает с повышением температуры и достигает ~100%. В случае Ni/CeO₂, максимальная величина X_{CO} достигала 98,7% при 245°C. Все хлорсодержащие катализаторы (10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂, 10Ni(Cl)/CeO₂) обеспечивали конверсию CO $\geq 99,9\%$ при $\geq 240^\circ\text{C}$, $\geq 285^\circ\text{C}$ и $\sim 320^\circ\text{C}$, соответственно. Температурные зависимости X_{CO} для 10Ni/CeO₂ и 10Ni/CeO₂(Cl*) практически совпадали, а температурные зависимости X_{CO} для 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ были сдвинуты в сторону более высоких температур. Это означает, что активность катализаторов в реакции метанирования CO (в расчете на массу катализатора) увеличивалась в ряду:



Наблюдаемый ряд активности с учетом данных, приведенных ранее в этой Главе, и принимая во внимание, что удельная поверхность Ni для изученных катализаторов увеличивается в том же направлении (Таблица 5.4), позволяет заключить, что метанирование CO на Ni/CeO₂ и на хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторах преимущественно протекает на поверхности частиц никеля.

Конверсия CO₂ (Рисунок 5.23б) также увеличивалась с повышением температуры для всех катализаторов и не превышала 10% в исследованных температурных интервалах. При более высоких значениях X_{CO_2} происходило неконтролируемое увеличение температуры катализатора из-за адиабатического разогрева вследствие протекания реакции метанирования CO₂. Температурные зависимости X_{CO_2} для всех катализаторов были смещены в сторону более высоких температур по сравнению с температурными зависимостями X_{CO} . Таким образом, метанирование CO₂, даже не смотря на значительно более высокую начальную концентрацию в реакционной смеси, на всех катализаторах происходило после того, как почти весь CO вступал в реакцию с водородом с образованием метана. Действительно, 10Ni/CeO₂ и 10Ni/CeO₂(Cl*) катализаторы обеспечивали заметную конверсию CO₂ при $T \geq 230^\circ\text{C}$, 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ при $T \geq 280$ и $\geq 320^\circ\text{C}$, соответственно. Таким образом, каталитическая активность в реакции метанирования CO₂ (в расчете на массу катализатора) увеличивалась в ряду:



Как было показано выше, аналогичный ряд каталитической активности наблюдался также и в метанировании CO. Это означает, что при протекании реакции ИзбМет CO метанирование диоксида углерода ингибируется монооксидом углерода.

Исходя из данных, приведенных на Рисунке 5.23, совершенно очевидно, что все катализаторы способны избирательно метанировать CO в реформате в различных температурных интервалах. Однако по сравнению с хлорсодержащими катализаторами

10Ni/CeO₂ являлся неэффективным в глубокой очистке реформата от СО. Минимальное значение [CO]_{вых} на 10Ni/CeO₂ катализаторе в данных реакционных условиях достигало ~130 ppm при 245–260°C и S = 60–35% (Рисунок 5.23 в,г). Все Cl-содержащие катализаторы показали гораздо более высокую эффективность в очистке реформата от СО. В частности, снижение [CO]_{вых} до 10 ppm при селективности 90 ÷ 50% достигалось при 240-285°C на 10Ni/CeO₂(Cl*), при 285-335°C на 10Ni(Cl*)/CeO₂ и при 310-330°C на 10Ni(Cl)/CeO₂. Полученные данные находятся в полном согласии с результатами исследования каталитической активности уNi(Cl_x)/CeO₂ катализаторов, обсуждавшимися ранее в разделах 5.2.1-5.2.4 данной Главы, а также согласуются с литературными результатами [58, 263, 294, 303, 444], подтверждающими положительный эффект от добавок хлора в Ru/Al₂O₃, Ni/ZrO₂, Ni/TiO₂ и Ni/Al₂O₃ катализаторы при изучении их свойств в реакции избирательного метанирования СО.

5.2.6 Стабильность катализаторов

Известно, что никелевые катализаторы являются пирофорными системами и после контакта с воздухом теряют активность из-за окисления и агломерации активного компонента. Поэтому был проведен следующий эксперимент. Катализатор 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ после проведения стандартной процедуры каталитических экспериментов продували воздухом при температуре 25-160°C, после чего подавали реакционную смесь и проводили каталитические эксперименты заново. Каталитические характеристики определяли как при подъеме температуры, так и при последующем спуске.

На Рисунке 5.24 приведено сравнение зависимостей выходных концентраций СО, СН₄ и селективности от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторе после контакта с воздухом с аналогичными зависимостями, полученными в последующих экспериментах. Как видно из Рисунка 5.24, каталитическая активность 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатора сразу после контакта с воздухом (первый подъем температуры) была несколько снижена, однако при последующих экспериментах кривые зависимостей выходных концентраций СО и СН₄, а также селективности достигали значений, полученных при стандартных экспериментах на 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ (Рисунки 5.5 и 5.7). Снижения активности катализатора не наблюдалось, по крайней мере, в течение 70 часов в циклах подъема и спуска температуры реактора. Результаты ПЭМ и РФЭС показали, что после 70 часов работы в 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализаторе отсутствуют заметные изменения в размере никелевых частиц и содержании хлора, зауглероживания катализатора не происходит.

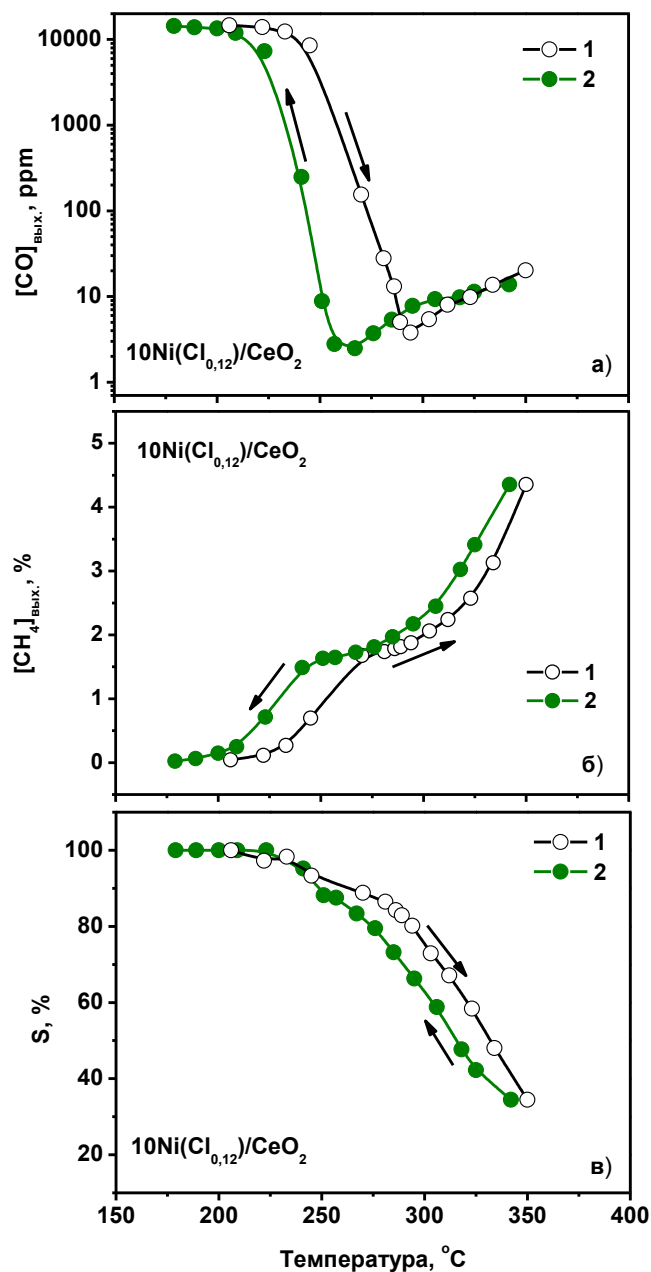


Рисунок 5.24 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0.12})/\text{CeO}_2$ катализаторе сразу после контакта с воздухом (1) и в последующих экспериментах (2). Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 20 CO_2 , 10 H_2O , 60 H_2 , He – баланс. Скорость потока: $26000 \text{ см}^3_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что катализатор сохраняет свою активность и селективность после контакта с воздухом. По-видимому, под воздействием реакционной среды частицы оксида никеля, присутствующие в $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0.12})/\text{CeO}_2$ катализаторе в мелкодисперсном состоянии, способны восстанавливаться до металлического никеля при относительно низкой температуре. Именно эти маленькие частицы никеля на поверхности оксида церия ответственны за высокую активность, а хлор, присутствующий на поверхности в

виде стабильного оксихлорида церия, ответственен за высокую селективность катализатора в реакции избирательного метанирования CO. При воздействии окислительной атмосферы металлические частицы никеля “мягко” реокисляются в оксид никеля без потери дисперсности и легко восстанавливаются в восстановительной атмосфере. Наиболее вероятно, что подвижный поверхностный кислород решетки оксида церия, а возможно, и хлор, пассивируют частички никеля, предотвращая тем самым их быстрое окисление кислородом из газовой фазы. Соответственно, реокисление протекает в более мягких условиях.

Таким образом, после пребывания катализатора на воздухе, нанесенные металлические частицы никеля сохраняют высокую дисперсность, а катализатор восстанавливает свою активность в реакции избирательного метанирования CO без какой-либо дополнительной предобработки непосредственно под воздействием реакционной среды.

Все Cl-содержащие катализаторы были стабильны в условиях протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате. В качестве примера на Рисунке 5.25 приведены зависимости концентрации CO на выходе из реактора ($[CO]_{\text{вых}}$) и селективности (S) от времени при протекании ИзбМет CO на катализаторе 10Ni/CeO₂(Cl*) при 263°C.

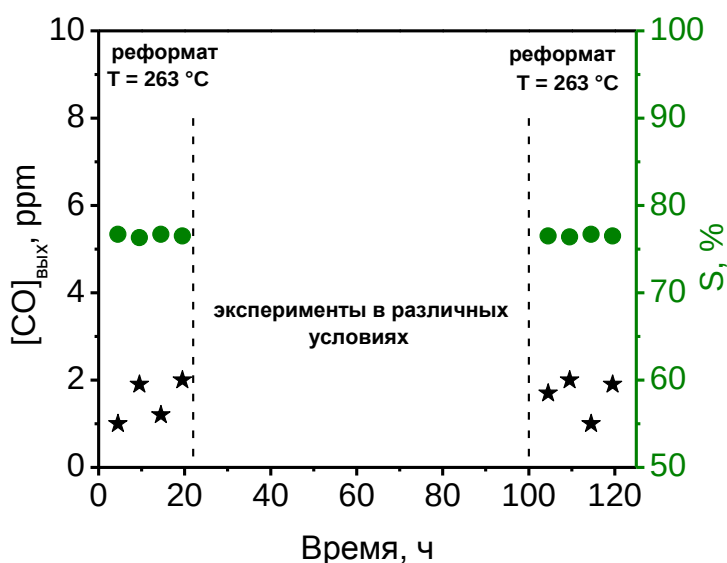


Рисунок 5.25 – Зависимости выходной концентрации CO (★) и селективности (●) от времени при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на 10Ni/CeO₂(Cl*) катализаторе при 263°C. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, Не-баланс. Скорость потока: 29000 см³Г_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

Выбор данных условий был обусловлен тем, что при этой температуре наблюдалась высокая эффективность катализатора $[CO]_{\text{вых}} < 10$ ppm и $S > 70$ %. Видно, что в течение первых 20 ч 10Ni/CeO₂(Cl*) обеспечивал глубокую очистку реформата от CO ($[CO]_{\text{вых}} < 10$ ppm) при $S > 70$ %. Далее в течение ~80 ч катализатор был испытан в различных условиях (раздельное и совместное метанирование CO и CO₂ в модельных смесях; кинетические исследования). Затем

(после 100 ч) для проверки стабильности катализатора условия эксперимента возвращали к первоначальным. Из Рисунка 5.25 видно, что 10Ni/CeO₂(Cl*) катализатор демонстрировал стабильную работу в условиях реакции избирательного метанирования СО в реформате через 100 ч. Это позволяет заключить, что катализатор воспроизводимо и стабильно функционировал не менее 40 ч в условиях избирательного метанирования СО в реформате при 263°C и скорости потока 29000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Таким образом, проведенные исследования показали, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы являются эффективными и стабильными в избирательном метанировании СО. Вместе с тем, закономерно возникает вопрос, а насколько принципиальным для обеспечения высокой активности и селективности является сочетание трех компонентов в катализаторе: никеля, хлора и оксида церия? Можно ли Ni заменить на Co или Fe, которые, как хорошо известно, также проявляют высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования оксидов углерода, являясь компонентами катализаторов синтеза Фишера-Тропша? Можно ли при синтезе катализаторов вместо хлоридных солей металлов использовать бромидные или фторидные соли? Будут ли другие галогены оказывать благоприятное действие на катализатор, способствуя увеличению селективности процесса избирательного метанирования СО? Для ответа на эти вопросы о роли металла и галогенов, нанесенных на оксид церия, были проведены систематические исследования, результаты которых представлены в далее в разделах 5.3 и 5.4 данной Главы.

5.3 Избирательное метанирование СО в реформате на Fe-, Co- и Ni/CeO₂ катализаторах, приготовленных из нитратов и хлоридов металлов

5.3.1 Каталитические свойства

По аналогии с приготовлением 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов методом пропитки водными растворами хлоридов и нитратов Co и Fe были приготовлены 10Co/CeO₂, 10Fe/CeO₂, 10Co(Cl)/CeO₂ и 10Fe(Cl)/CeO₂, содержавшие ~10 мас.% нанесенного металла (См. Таблицу 2.3 и раздел 2.2.2.3 Главы 2).

На Рисунке 5.26 сопоставлены температурные зависимости концентраций СО и СН₄ на выходе из реактора, селективности и конверсии СО₂ в реакции избирательного метанирования СО в реформате на 10Ni/CeO₂, 10Co/CeO₂, 10Fe/CeO₂, 10Ni(Cl)/CeO₂, 10Co(Cl)/CeO₂ и 10Fe(Cl)/CeO₂ катализаторах. Видно, что 10Co(Cl)/CeO₂, 10Fe(Cl)/CeO₂ и 10Fe/CeO₂ катализаторы были не активны в реакции избирательного метанирования СО: образование метана не наблюдалось вплоть до 360°C. 10Fe/CeO₂ катализатор проявлял активность в реакции обратной паровой конверсии СО при температуре выше 300°C, что выражалось в увеличении

концентрации CO на выходе из реактора, при этом X_{CO_2} достигала $\sim 1,3\%$ при 360°C . $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ катализаторы обладали высокой активностью в реакции избирательного метанирования CO и имели схожие температурные зависимости $[\text{CO}]_{\text{вых}}$, $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$, X_{CO_2} , и S. С увеличением температуры $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ сначала уменьшалась, достигала минимума, а затем увеличивалась; $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$ увеличивалась; S уменьшалась, а X_{CO_2} увеличивалась. Возрастание выходной концентрации монооксида углерода после достижения минимального значения было вызвано протеканием реакции обратной паровой конверсии CO.

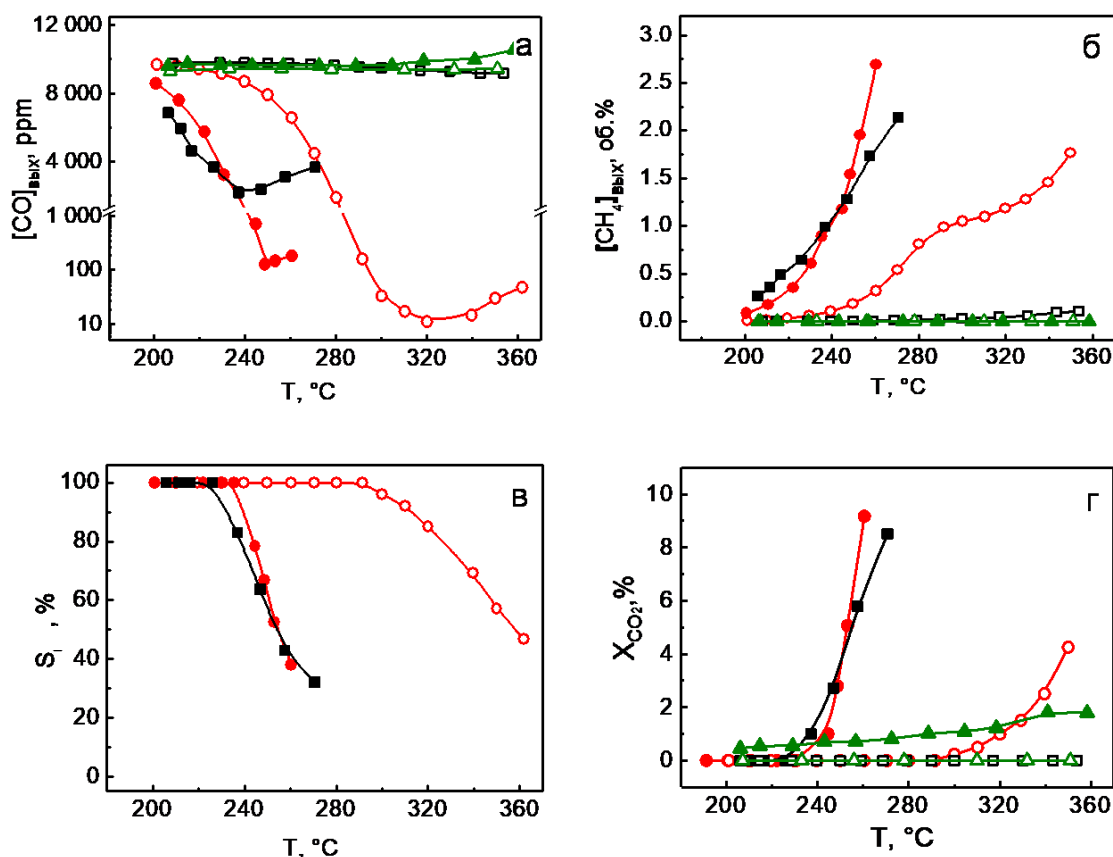


Рисунок 5.26 – Зависимости выходных концентраций CO (а) и метана (б), селективности (в) и конверсии CO₂ (г) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (●), $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (○), $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ (■), $10\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (□), $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ (▲) и $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (Δ) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: $29\,000\text{ см}^3_{\text{кат}}\text{ г}^{-1}\text{ ч}^{-1}$.

Несмотря на высокую активность $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ катализаторов в реакции избирательного метанирования CO при низких температурах, они были не эффективны: их селективность быстро снижалась из-за протекания реакции метанирования CO₂ при температуре выше 230°C (Рисунок 5.26 в,г). При этом требуемый уровень очистки от монооксида углерода не достигался, минимальная $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализаторах

составляла 2200 ppm при 237°C и $S \sim 80\%$ и 130 ppm при 249°C и $S \sim 65\%$, соответственно. Среди исследованных катализаторов 10Ni(Cl)/CeO₂ был наиболее эффективен в реакции ИзбМет СО. Он был менее активным, чем 10Ni/CeO₂ и 10Co/CeO₂ (Рисунок 5.26 а, б), но значительно более селективным (Рисунок 5.26в). 10Ni(Cl)/CeO₂ обеспечивал снижение выходной концентрации монооксида углерода до уровня ~ 10 ppm при $S_{CO} > 70\%$ в температурном интервале 310-340 °С.

Таким образом, 10Fe/CeO₂, 10Fe(Cl)/CeO₂ и 10Co(Cl)/CeO₂ катализаторы были не активны в реакции метанирования СО и СО₂. 10Ni/CeO₂ и 10Co/CeO₂ катализаторы проявляли высокую активность как в реакции метанирования СО, так и в реакции метанирования СО₂, поэтому обладали низкой селективностью. Только катализатор 10Ni(Cl)/CeO₂ обеспечивал глубокую очистку водородсодержащего газа от СО до уровня 10 ppm при $S > 70\%$ в температурном интервале 310-340°C. Для интерпретации столь различных каталитических свойств было проведено детальное изучение физико-химических характеристик Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на CeO₂.

5.3.2 Физико-химические характеристики и взаимосвязь с каталитическими свойствами

На Рисунке 5.27 представлены дифрактограммы носителя CeO₂ и 10Ni/CeO₂, 10Co/CeO₂, 10Fe/CeO₂, 10Ni(Cl)/CeO₂, 10Co(Cl)/CeO₂ и 10Fe(Cl)/CeO₂ катализаторов после проведения реакции, а также дифрактограмма фазы CeOCl (из базы данных JCPDS-ICDD). Результаты анализа этих дифрактограмм (фазовый состав, содержание фаз и область когерентного рассеяния ($D_{РФА}$)) приведены в Таблице 5.6. Дополнительно в этой таблице приведены размер (D_{Me}) и удельная поверхность (S_{Me}) нанесенных частиц металла, измеренные в экспериментах по хемосорбции СО.

Из данных, приведенных в Таблице 5.6, видно, что размер частиц оксида церия во всех катализаторах был близок к размеру частиц в исходном оксиде церия (~ 10 нм), использовавшемся в качестве носителя. Для 10Ni/CeO₂ и 10Co/CeO₂ катализаторов, полученных из нитратов металлов, помимо фазы CeO₂ на дифрактограммах были обнаружены пики, соответствующие металлическому никелю (Рисунок 5.27а) и кобальту (Рисунок 5.27б). Содержание металлов по данным химического анализа для катализаторов 10Ni/CeO₂ и 10Co/CeO₂, составляло 7,4 и 10,2 мас.% (см. Таблица 2.4, раздел 2.2.2.3 Главы 2), что существенно больше детектируемого методом РФА количества 4 и 3 мас.%, соответственно. Наиболее вероятно, частицы Ni и Co в этих образцах находились еще и в высокодисперсном состоянии (< 3 нм), которое методом РФА не определяется.

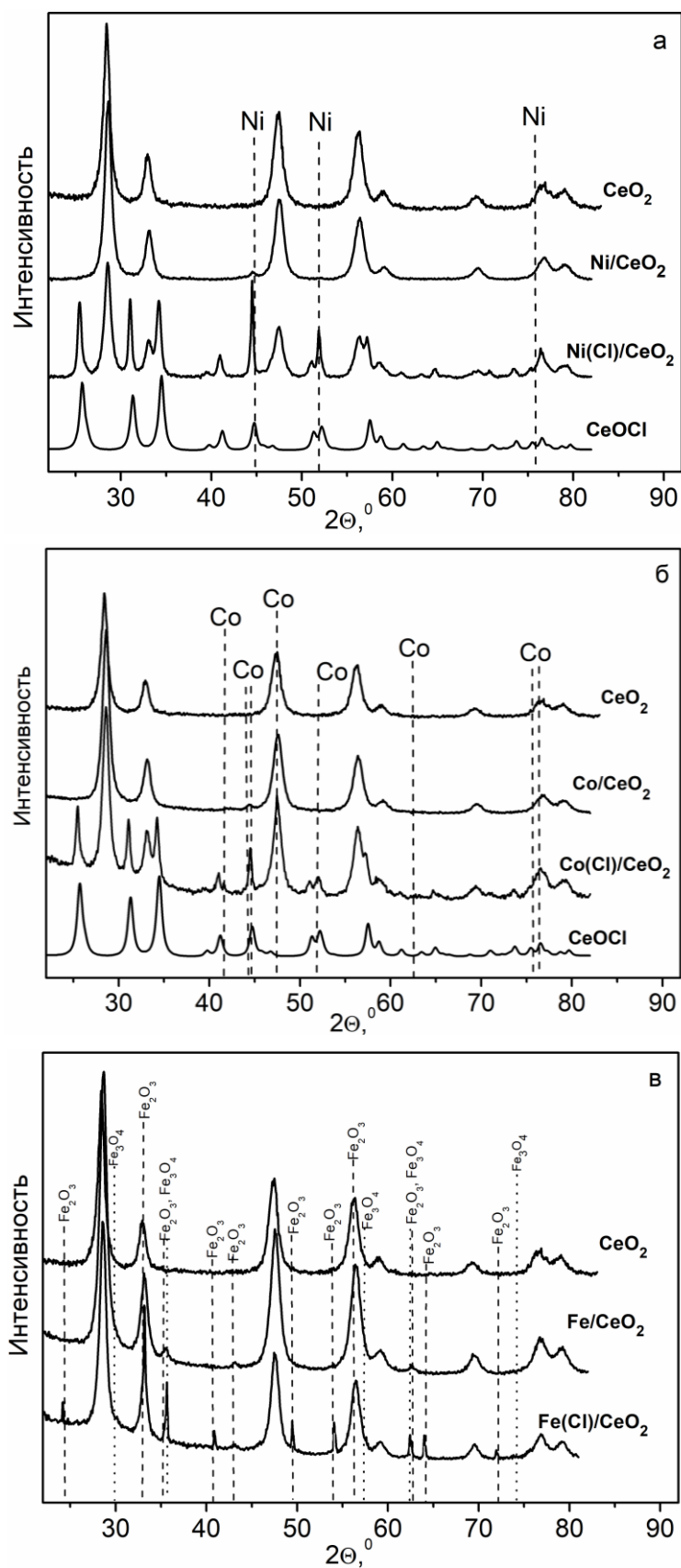


Рисунок 5.27 – Дифрактограммы 10Ni/CeO_2 и 10Ni(Cl)/CeO_2 (а), 10Co/CeO_2 и 10Co(Cl)/CeO_2 (б), 10Fe/CeO_2 и 10Fe(Cl)/CeO_2 (в) катализаторов, носителя CeO_2 и CeOCl .

Таблица 5.6 – Физико-химические характеристики катализаторов

Катализаторы	Фазовый состав ^а	Оценка количества фаз ^б , мас. %	D_{PFA}^B , нм	$D_{Me}^Г$, нм	$S_{Me}^Д$, м ² /г _{кат}
CeO ₂	CeO ₂	100	9	–	–
10Ni/CeO ₂	Ni	4	10	13	3,8
	CeO ₂	96	9		
10Ni(Cl)/CeO ₂	Ni	10	>100	120	0,5
	CeO ₂	48	9,5		
	CeOCl	42	19		
10Co/CeO ₂	Co	3	15	16	4,3
	CeO ₂	97	9		
10Co(Cl)/CeO ₂	Co	9	>90	–	–
	CeO ₂	60	10		
	CeOCl	31	21		
10Fe/CeO ₂	Fe ₃ O ₄	10	14 ^с	16 ^ж	4,0
	CeO ₂	90	9		
10Fe(Cl)/CeO ₂	α-Fe ₂ O ₃	15	80 ^с	–	–
	CeO ₂	85	9		

^аФазовый состав согласно данным РФА;^бОценка количества фаз по данным РФА;^вРазмер частиц по данным РФА;^гРазмер частиц нанесенного металла по данным хемосорбции СО;^дУдельная поверхность нанесенных металлических частиц по данным хемосорбции СО;^сРазмер оксидов железа;^жРазмер частиц Fe⁰.

Кроме фазы CeO₂ в 10Ni(Cl)/CeO₂ и 10Co(Cl)/CeO₂ катализаторах наблюдалось значительное количество фазы CeOCl (Рисунок 5.27а,б) с размером частиц 19 и 21 нм, соответственно (Таблица 5.6). По всей видимости, наблюдаемое снижение $S_{БЭТ}$ для катализаторов, полученных из хлоридов металлов (Таблица 2.4, раздел 2.2.2.3 Главы 2), по сравнению с $S_{БЭТ}$ исходного CeO₂ связано с образованием более крупных кристаллитов фазы CeOCl. Размер металлических частиц Ni и Co в этих катализаторах был больше (~ 100 и ~ 90 нм), чем в 10Ni/CeO₂ и 10Co/CeO₂ катализаторах (Таблица 5.6). Содержание металлов по данным химического анализа и РФА для 10Ni(Cl)/CeO₂ и 10Co(Cl)/CeO₂ катализаторов было близко, указывая на отсутствие высокодисперсных частиц на поверхности носителя.

Согласно данным РФА, в $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторах наблюдались фазы оксида церия и оксидов железа (Рисунок 5.27в, Таблица 5.6), при этом фаза CeOCl в $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ не была обнаружена. Размер частиц оксидов железа Fe_3O_4 и Fe_2O_3 составлял 14 и 80 нм в $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторах, соответственно. Оценка содержания Fe в этих образцах, произведенная по данным РФА (Таблица 5.6), было близка к результатам химического анализа (Таблица 2.4, раздел 2.2.2.3 Главы 2). По-видимому, перенос этих катализаторов из реактора в дифрактометр через воздух приводил к окислению Fe^0 в оксиды железа. Это было подтверждено в специально проведенном эксперименте РФА *in situ* (Рисунок 5.28а). При нагреве от 25 до 400°C в токе водорода образца $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, помещенного в проточную кювету, происходило восстановление оксида Fe_2O_3 до Fe^0 . После выноса этого восстановленного образца из ячейки дифрактометра и выдержки на воздухе в течение нескольких часов происходило окисление фазы Fe^0 до оксида железа Fe_2O_3 (Рисунок 5.28б). Нет никаких сомнений, что аналогичные процессы протекали и в $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ катализаторе. Так как процедура приготовления и предобработки предполагала длительное восстановление железосодержащих образцов в водородсодержащих смесях, можно считать, что нанесенный металл находился в восстановленном состоянии при протекании реакции избирательного метанирования CO.

Как видно из Таблицы 5.6, размеры нанесенных металлических частиц в $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ катализаторах, рассчитанные по данным хемосорбции CO, находились в хорошем согласии с данными РФА. В случае $10\text{Co}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ образцов адсорбция CO экспериментально не наблюдалась, и именно эти катализаторы были не активны в реакции избирательного метанирования CO (Рисунок 5.26), что, по-видимому, было связано с блокировкой поверхности металла атомами хлора.

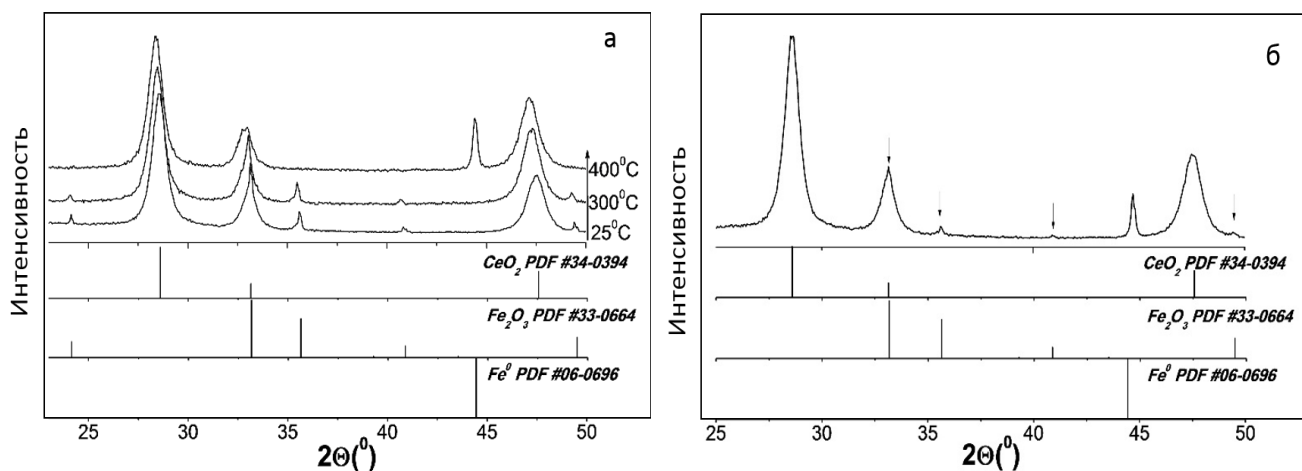


Рисунок 5.28 – Дифрактограммы *in situ* РФА при восстановлении катализатора $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ в потоке H_2 в температурном диапазоне $25\text{--}400^\circ\text{C}$ (а); дифрактограмма восстановленного катализатора $10\text{Fe}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ после контакта с воздухом (б).

Размеры частиц Fe, Ni и Co в $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Co}/\text{CeO}_2$ катализаторах (Таблица 5.6) были близки. Однако $10\text{Fe}/\text{CeO}_2$ был неактивен в избирательном метанировании CO, но обладал заметной активностью в реакции обратной паровой конверсии CO.

Размер нанесенных частиц металла (Таблица 5.6) увеличивался в ряду $10\text{Ni}/\text{CeO}_2 \sim 10\text{Co}/\text{CeO}_2 \ll 10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$, что являлось причиной более низкой активности $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ по сравнению с другими катализаторами (Рисунок 5.26 а, б). Тем не менее, $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ был наиболее эффективным катализатором для глубокой очистки реформата от CO, обеспечивая высокую селективность в избирательном метанировании CO. Как уже отмечалось выше, для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ удельная поверхность Ni ($S_{\text{Ni}} = 3,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) была значительно выше S_{Ni} ($0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) для $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (Таблица 5.6), что обеспечивало более высокую активность Ni/CeO₂ по сравнению с $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$.

На Рисунке 5.29 представлена температурная зависимость атомной каталитической активности (АКА_{CO}) никеля в избирательном метанировании CO в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторах. Видно, что АКА_{CO} и энергия активации реакции ($\sim 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для обоих катализаторов были близки. Это означает, что присутствие хлора оказывает незначительное влияние на атомную каталитическую активность никеля, нанесенного на оксид церия, в метанировании CO, но ингибирует метанирование CO_2 , тем самым увеличивая селективность в реакции избирательного метанирования CO в реформате (Рисунок 5.26).

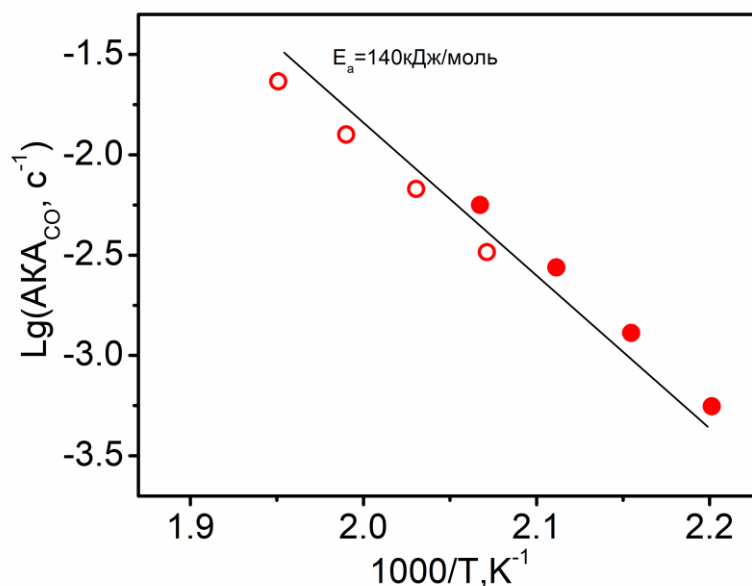


Рисунок 5.29 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (АКА_{CO}) в избирательном метанировании CO в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (●), $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (○) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс. Скорость потока: $29000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Таким образом, можно предположить, что в $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализаторе активация CO и H_2 , и далее реакция метанирования CO происходят на поверхности Ni , в то время как активация CO_2 и его метанирование атомами водорода, поступающими за счет спилловера с поверхности частиц никеля, происходят на поверхности носителя - оксида церия. В случае $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализатора поверхность CeO_2 блокируется хлором за счет образования поверхностных соединений или фазы CeOCl , что приводит к ингибированию реакции метанирования CO_2 , при этом активность катализатора в метанировании CO сохраняется. Результаты дополнительных проведенных экспериментов, обосновывающие это предположение, будут обсуждены далее в разделе 5.5 данной Главы.

5.4 Избирательное метанирование CO в реформате на Ni/CeO_2 катализаторах, допированных галогенами (F, Cl, Br)

5.4.1 Каталитические свойства

Согласно литературным данным (см. раздел 1.3.2 Главы 1) и результатам, представленным в предыдущих разделах данной Главы, присутствие хлора в катализаторах оказывает положительный эффект на их свойства в реакции избирательного метанирования CO в водородсодержащих смесях в присутствии CO_2 . Однако какие-либо данные о влиянии других галогенов на свойства Ni/CeO_2 катализаторов полностью отсутствовали. Поэтому представлялось крайне важным систематизировать данные о влиянии хлора, дополнив их данными о влиянии F и Br на свойства Ni-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования CO . С этой целью были приготовлены (см. раздел 2.2.2.4 Главы 2) $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторы путем пропитки $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ образца соответствующими солями галогенидов аммония. Методика приготовления $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализатора была описана в разделе 2.2.2.3 Главы 2, его каталитические и физико-химические свойства подробно обсуждались в предыдущем разделе. В этом разделе характеристики $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ представлены для сопоставительного анализа свойств $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторов.

На Рисунке 5.30 приведены температурные зависимости выходных концентраций CO , CH_4 и селективности в реакции избирательного метанирования монооксида углерода в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторах. $\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ был неактивен в метанировании CO и CO_2 , даже при температуре 330°C образования CH_4 и снижения $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ не наблюдали. $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторы были активны в метанировании CO и демонстрировали схожие температурные зависимости $[\text{CO}]_{\text{вых}}$, $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$ и S. При увеличении температуры $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ снижалась, достигала минимума, а

затем возрастала; $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$ увеличивалась, S уменьшалась. Рост концентрации CO на выходе из реактора при высоких температурах, как было неоднократно продемонстрировано в предыдущих разделах для других Ni -содержащих катализаторов, связан с протеканием реакции обратной паровой конверсии CO .

$10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторы имели аналогичные свойства: при низких температурах они были активны, но уже при температуре выше 230°C наблюдалось метанирование CO_2 , что приводило к падению селективности (Рисунок 5.30). Минимальное значение $[\text{CO}]_{\text{вых}}$, наблюдаемое в ходе избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторах при $T \sim 250^\circ\text{C}$, составляло 130 и 560 ppm, соответственно.

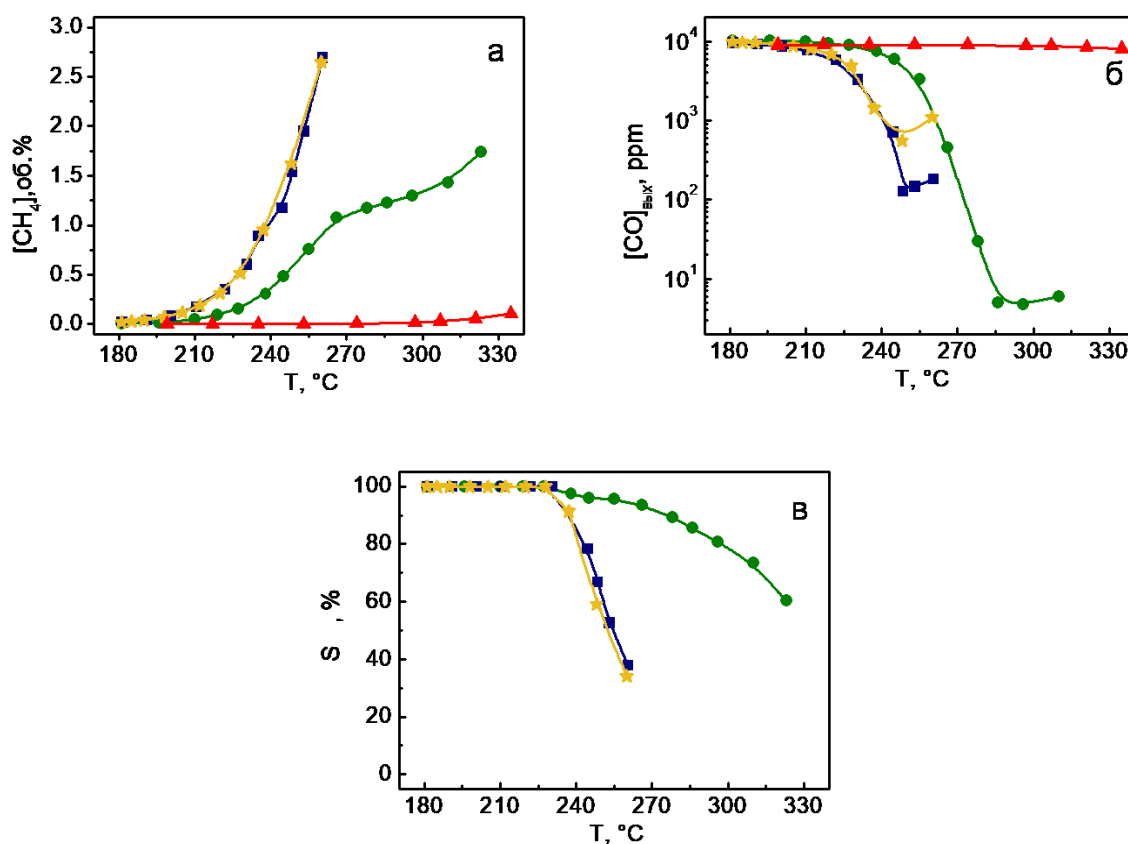


Рисунок 5.30 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (■), $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ (★), $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ (●) и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ (▲) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об.%: 1 CO , 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 , He -баланс. Скорость потока: $29000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Среди исследованных катализаторов наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO оказался $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$. Несмотря на более низкую активность по сравнению с $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, этот катализатор снижал $[\text{CO}]_{\text{вых}}$ до уровня ~ 5 ppm при $S > 70\%$ в температурном диапазоне $280\text{--}310^\circ\text{C}$ (Рисунок 5.30). Столь высокая селективность

была связана с низкой активностью $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ в метанировании CO_2 , что также подтверждается наличием плато на температурной зависимости $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$.

Таким образом, $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализатор был неактивен как в метанировании CO , так и в метанировании CO_2 . $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ и не содержащий добавок галогенов $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ были активны как в метанировании CO , так и в метанировании CO_2 , что приводило к низкой S . Только $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатор был эффективен в очистке водородсодержащего газа от CO .

5.4.2 Физико-химические характеристики

В Таблице 5.7 приведены физико-химические характеристики исследованных $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторов. Эти характеристики были идентичны для катализаторов до и после реакции. Для удобства сопоставительного анализа в Таблице 5.7 также приведены данные по носителю CeO_2 и катализатору Ni/CeO_2 без добавок галогенов уже обсуждавшиеся разделах 5.2 и 5.3 данной Главы. Согласно химическому анализу все изученные катализаторы содержали ~ 8 мас.% никеля. Удельная поверхность катализатора $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ без добавок галогенов была близка к $S_{\text{БЭТ}}$ исходного носителя - CeO_2 . Удельная поверхность галогенсодержащих катализаторов была значительно ниже, чем $S_{\text{БЭТ}}$ CeO_2 , при этом уменьшаясь в ряду $\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2 > \text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2 > \text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ с 68 до $48 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

На Рисунке 5.31 представлены дифрактограммы $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторов после проведения реакции (дифрактограммы катализаторов до реакции были аналогичными), а также дифрактограмма носителя CeO_2 . Результаты анализа этих дифрактограмм объединены в Таблице 5.7. По данным РФА $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторы содержали фазы CeO_2 и Ni . Размер частиц CeO_2 был одинаковым (~ 10 нм) для всех катализаторов. Размер частиц Ni существенно различался для образцов: он менялся от 10 нм для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, до ~ 30 нм для $\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и превышал 100 нм для $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$. Помимо фаз никеля и оксида церия $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторы содержали значительное количество оксигалогенидных фаз: CeOF ($D_{\text{РФА}} = 9,5$ нм), CeOCl ($D_{\text{РФА}} = 14,5$ нм) и CeOBr , соответственно. По-видимому, уменьшение $S_{\text{БЭТ}}$ в образцах, содержащих галогены, по сравнению с исходным CeO_2 и $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, было связано с образованием оксигалогенидных фаз с большими размерами кристаллитов.

Средний размер частиц Ni в $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторах по данным хемосорбции CO хорошо согласовывался с данными РФА (Таблица 5.7). $10\text{Ni}(\text{Br}^*)/\text{CeO}_2$ катализатор не адсорбировал CO и был неактивен в реакции метанирования, наиболее вероятно, из-за блокировки поверхности Ni атомами брома. К сожалению, по причине

отсутствия параметров фазы CeOBr в базе данных JCPDS-ICDD, оценить содержание фаз в образце 10Ni(Br*)/CeO₂ не представлялось возможным.

Таблица 5.7 – Физико-химические характеристики катализаторов

Катализатор	Me ^а , мас. %	S _{БЭТ} ^б , м ² /г	Фазовый состав ^в	Оценка количества фаз ^г , мас. %	D _{РФА} ^е , нм	D _{Me} ^ж , нм	S _{Me} ^з , м ² /г _{кат}
CeO ₂	-	100	CeO ₂	100	9	-	-
10Ni/CeO ₂	8,4	88	Ni	4	10	13	3,8
			CeO ₂	96	9		
10Ni(F*)/CeO ₂	8,2	68	Ni	8	11,5	12	4,5
			CeO ₂	78,5	9,5		
			CeOF	13,5	9,5		
10Ni(Cl*)/CeO ₂	8,4	48	Ni	8	22	30	1,7
			CeO ₂	57	9,5		
			CeOCl	35	14,5		
10Ni(Br*)/CeO ₂	8,5	58	Ni		>100	—	—
			CeO ₂		9,5		
			CeOBr	- ^д	- ^д		

^аСодержание металла в образцах по данным атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой;

^бУдельная поверхность катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота;

^вФазовый состав катализаторов по данным РФА;

^гОценка количества фаз по данным РФА.

^дДанные по фазе CeOBr отсутствовали в базе данных JCPDS-ICDD;

^еРазмер частиц по данным РФА;

^жРазмер частиц нанесенного металла по данным импульсной хемосорбции CO;

^зУдельная поверхность нанесенных металлических частиц, рассчитанная по данным хемосорбции CO.

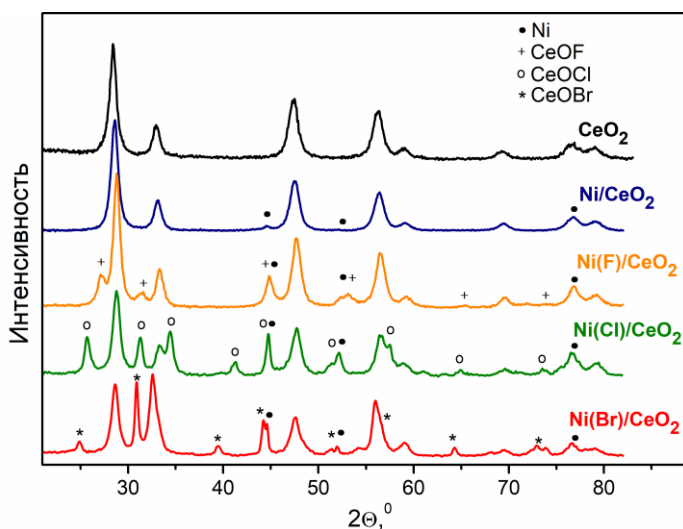


Рисунок 5.31 – Дифрактограммы носителя CeO₂ и катализаторов 10Ni/CeO₂, 10Ni(F*)/CeO₂, 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Br*)/CeO₂.

Активность катализаторов в расчете на массу образцов в реакции избирательного метанирования СО увеличивалась в ряду $\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2 < \text{Ni}/\text{CeO}_2 \approx \text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ (Рисунок 5.30), что соответствовало уменьшению размера частиц Ni в этих катализаторах (Таблица 5.7). Данный факт служит подтверждением, что метанирование СО протекает преимущественно на поверхности Ni.

На Рисунке 5.32 представлена температурная зависимость атомной каталитической активности ($\text{АКА}_{\text{СО}}$) никеля в избирательном метанировании СО в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$, $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$. $\text{АКА}_{\text{СО}}$ была рассчитана при конверсии СО менее 15% и $S \sim 100\%$.

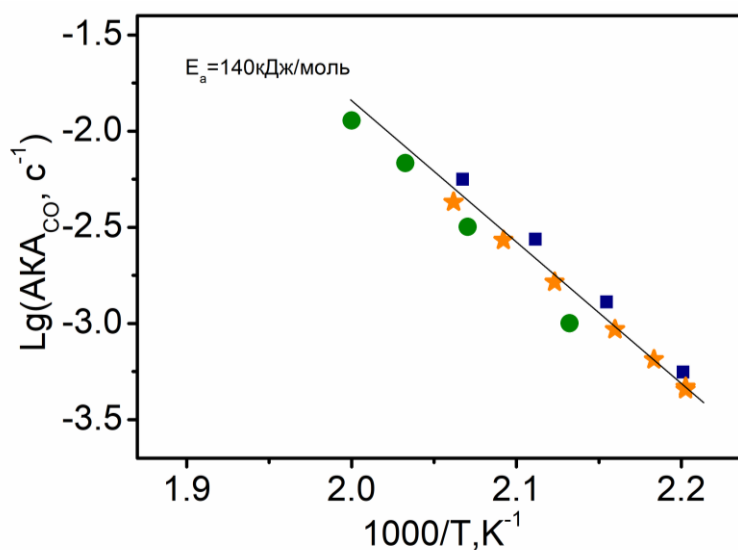


Рисунок 5.32 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni ($\text{АКА}_{\text{СО}}$) в избирательном метанировании СО в реформате на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ (■), $10\text{Ni}(\text{F}^*)/\text{CeO}_2$ (★) и $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ (●) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 СО, 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс. Скорость потока: $29000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Видно, что $\text{АКА}_{\text{СО}}$ и энергия активации ($\sim 140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) для всех катализаторов были близки. Следовательно, наличие фтора и хлора не оказывало существенного влияния на метанирование СО. По сравнению с допированием F и Br, введение в катализатор добавки Cl позволяет увеличить селективность Ni/CeO_2 катализаторов благодаря ингибированию реакции метанирования CO_2 за счет блокировки поверхности оксида церия атомами хлора. При этом допирование хлором не влияет на протекание реакции метанирования СО на поверхности Ni.

Очевидно, что хлор-это уникальный допирующий компонент Ni/CeO_2 катализатора, способный увеличивать его селективность в избирательном метанировании СО в реформате (водородсодержащем газе в присутствии CO_2 и паров воды).

5.5 Механизм реакций метанирования оксидов углерода на Ni/CeO₂ катализаторах

В данном разделе при помощи методов химической кинетики и инфракрасной спектроскопии (ИКС) *in situ* проведено сопоставительное исследование закономерностей протекания реакций метанирования CO и CO₂ на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах с использованием модельных смесей (см. раздел 2.2.1.3 Главы 2). На основании полученных данных сформулировано представление о механизме метанирования оксидов углерода и обсуждается роль носителя и хлора в изменении маршрутов изучаемых реакций.

5.5.1 Кинетика реакций раздельного метанирования CO и CO₂

На Рисунке 5.33 приведены температурные зависимости конверсий CO (X_{CO}) и CO₂ (X_{CO_2}) при метанировании CO и CO₂ в модельных смесях на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах. Видно, что зависимости X_{CO} и X_{CO_2} для 10Ni/CeO₂, по сравнению с 10Ni(Cl)/CeO₂, были смещены в область более низких температур. Это указывает на то, что каталитическая активность 10Ni/CeO₂ (в расчете на массу катализатора) в обеих реакциях была выше, чем для 10Ni(Cl)/CeO₂.

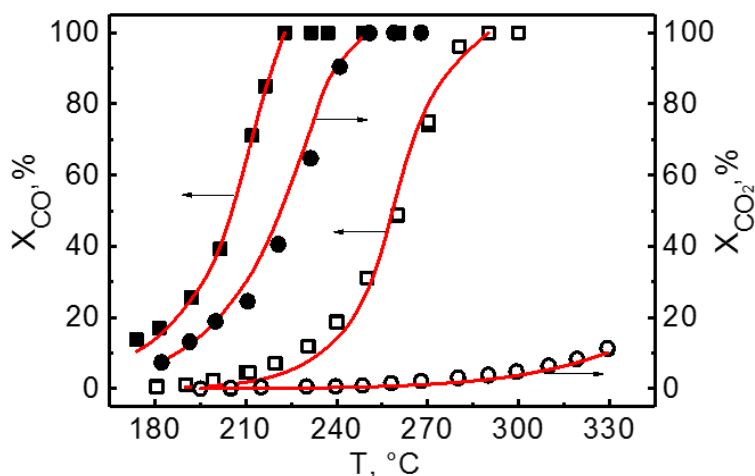


Рисунок 5.33 – Температурные зависимости конверсии CO (■, □) и CO₂ (●, ○) при протекании реакций метанирования CO и CO₂ на Ni/CeO₂ (■, ●) и Ni(Cl)/CeO₂ (□, ○) катализаторах. Составы исходных газовых смесей, об. %: 1 CO, 65 H₂, He-баланс; 1 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 29000·см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹. Точки – эксперимент, линии – расчет.

10Ni/CeO₂ катализатор являлся активным в реакциях метанирования как CO, так и CO₂, которые, как видно из Рисунка 5.33, начинали протекать при 180 °C, при этом уже к 250 °C X_{CO} и X_{CO_2} достигали 100%. В этом температурном интервале зависимости X_{CO} и X_{CO_2} были довольно близки, что свидетельствовало о сопоставимой активности катализатора в этих

реакциях. 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатор являлся активным в реакции метанирования СО, протекание которой наблюдалось выше ~200 °С. Как видно из Рисунка 5.33, X_{СО} достигала 100% уже при 280 °С. При этом этот катализатор был практически неактивным в реакции метанирования СО₂, X_{СО₂} даже при температуре 300 °С достигала величины всего ~5%).

Как уже обсуждалось ранее в предыдущем разделе, столь различные каталитические свойства 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ в отношении реакций метанирования оксидов углерода связаны со значительным отличием их физико-химических характеристик. Изучение кинетических параметров реакций отдельного метанирования СО и СО₂ в модельных смесях (проведенное по методике, описанной в разделе 2.2.1.3 Главы 2) позволило установить следующие выражения для скоростей метанирования СО (W_{СО}) и СО₂ (W_{СО₂}):

для 10Ni/CeO₂ катализатора

$$W_{CO}(\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^{-1}) = 2,3 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{130000}{RT}\right) \cdot P_{CO}^{-0,8} \quad (5.1)$$

$$W_{CO_2}(\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^{-1}) = 9,5 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{90000}{RT}\right) \cdot P_{CO_2}^0 \quad (5.2)$$

для 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора

$$W_{CO}(\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^{-1}) = 1,5 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{140000}{RT}\right) \cdot P_{CO}^{-0,7} \quad (5.3)$$

$$W_{CO_2}(\text{моль} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}_{\text{кат}}^{-1}) = 3,2 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{100000}{RT}\right) \cdot P_{CO_2}^{0,7}, \quad (5.4)$$

где P_{СО} и P_{СО₂} - давления СО и СО₂, кПа; R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – температура, К.

В рамках стационарной квазигомогенной модели изотермичного реактора идеального вытеснения, в котором протекают реакции метанирования СО или метанирования СО₂ (пренебрегая изменением объема реакционной смеси) можно записать:

$$\frac{dP_{CO}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} W_{CO} \quad (5.5)$$

$$\frac{dP_{CO_2}}{dx} = -\frac{S}{U(T)} W_{CO_2}, \quad (5.6)$$

где W_{СО} и W_{СО₂} – скорости реакций метанирования СО (уравнение 5.1 или 5.3) и СО₂ (уравнение 5.2 или 5.4); S – площадь сечения реактора; $U(T) = U_0 \frac{T}{298}$ – объемная скорость потока в реакторе, U₀ – объемная скорость потока, измеренная при стандартных условиях; x – координата по длине реактора; P_{СО} и P_{СО₂} – парциальные давления реагентов.

С учетом этих данных были рассчитаны температурные зависимости конверсии CO и CO₂ (Рисунок 5.33) при метанировании оксидов углерода на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах. Видно, что расчеты хорошо описывали экспериментальные результаты. Это свидетельствует о том, что полученные выражения для W_{CO} и W_{CO_2} являлись весьма точными и описывали протекание реакций метанирования CO и CO₂ на обоих катализаторах во всем исследованном интервале температур.

Для реакции метанирования CO на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах порядки реакции по монооксиду углерода n_{CO} (-0,8 и -0,7) и энергии активации E_a (130 и 140 кДж/моль) были близки (уравнения 5.1 и 5.3). Это говорит в пользу того, что реакция метанирования CO на обоих катализаторах протекает по одинаковому механизму, и, вероятнее всего, на поверхности нанесенных частиц Ni, преимущественно заполненной молекулами CO, так как $n_{CO} \sim -1$. Согласно экспериментальным данным, носитель CeO₂ был неактивным в отношении этой реакции вплоть до $T \sim 360$ °C. Вместе с тем, атомная каталитическая активность (АКА_{CO}) Ni в отношении этой реакции, рассчитанная из прямых экспериментальных данных, либо из выражений для W_{CO} (уравнения 5.1, 5.3), была незначительно выше для 10Ni/CeO₂ по сравнению с Ni(Cl)/CeO₂ (Рисунок 5.34). Наблюдаемые различия в АКА_{CO} могут быть обусловлены эффектом сильного взаимодействия металл-носитель [330], или разным вкладом в реакцию стадий с участием адсорбированных на поверхности носителя промежуточных соединений или продуктов реакции.

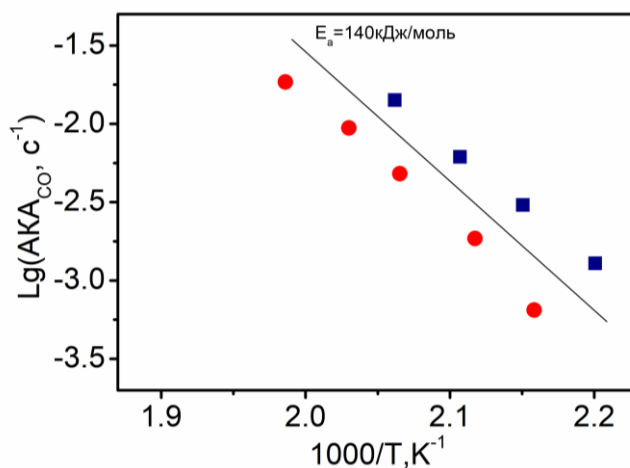


Рисунок 5.34 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (АКА_{CO}) в метанировании CO на Ni/CeO₂ (■) и Ni(Cl)/CeO₂ (●) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 29000 см³ Г_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

Кинетические параметры для реакции метанирования CO₂ на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ различались существенно (уравнение 5.2 и 5.4). При близких значениях энергии активации E_a (90 и 100 кДж/моль) порядки реакции по CO₂ составляли ~ 0 для 10Ni/CeO₂ и 0,7 для

10Ni(Cl)/CeO₂. Более того, как видно из Рисунка 5.33, 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатор по сравнению с 10Ni/CeO₂, по сути, был неактивным в этой реакции.

Наиболее вероятно, для Ni/CeO₂ катализатора активация CO₂ реализуется на поверхности носителя CeO₂, затем образовавшиеся поверхностные частицы гидрируются в метан атомами водорода, поступающими за счет спилловера с поверхности частиц Ni. При этом заполнение поверхности носителя реакционноспособными формами CO₂ в ходе реакции было близко к предельному, так как $p_{\text{CO}_2} \sim 0$. Предположение о спилловере атомов водорода с поверхности Ni на носитель при протекании этой реакции признано в литературе [343, 348] и представляется вполне закономерным, принимая во внимание, что носитель CeO₂ был неактивен в реакции метанирования CO₂ вплоть до $T \sim 360$ °C.

Для неактивного 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора активация CO₂ на поверхности носителя ингибируется за счет блокировки поверхности CeO₂ атомами хлора с образованием фазы CeOCl (см. предыдущие разделы данной Главы). В итоге это приводит к $p_{\text{CO}_2} \sim 1$ и низкой каталитической активности 10Ni(Cl)/CeO₂ в реакции метанирования CO₂. Очевидно, что активация CO₂ и протекание реакции метанирования CO₂ на поверхности частиц Ni не вносит значительного вклада в активность 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов. Если предположить, что это не так, то наблюдаемая сопоставимая активность катализаторов в метанировании CO вступала бы в явное противоречие с крайне низкой активностью 10Ni(Cl)/CeO₂ в метанировании CO₂, по сравнению с 10Ni/CeO₂.

5.5.2 Природа поверхностных соединений по данным ИКC *in situ*

Весомые аргументы в поддержку высказанных представлений о протекании реакций метанирования оксидов углерода на никель-цериевых катализаторах были получены при помощи метода ИК спектроскопии *in situ*.

На Рисунке 5.35 представлены ИК спектры 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов при метанировании оксидов углерода. Отметим, что отнесение наблюдаемых полос поглощения к соответствующим поверхностным соединениям проводили на основании данных, полученных в работах [343, 445–447]. В ИК-спектрах также наблюдались полосы поглощения (1305, 3015 см⁻¹) от метана в газовой фазе при метанировании CO на 10Ni(Cl)/CeO₂ и метанировании CO и CO₂ на 10Ni/CeO₂. Интенсивность этих полос возрастала с увеличением температуры из-за роста скоростей метанирования оксидов углерода. Отсутствие полос поглощения от CH₄ в газовой фазе при метанировании CO₂ на 10Ni(Cl)/CeO₂ даже при ~ 300 °C подтверждает его крайне низкую каталитическую активность в этом процессе (Рисунок 5.33).

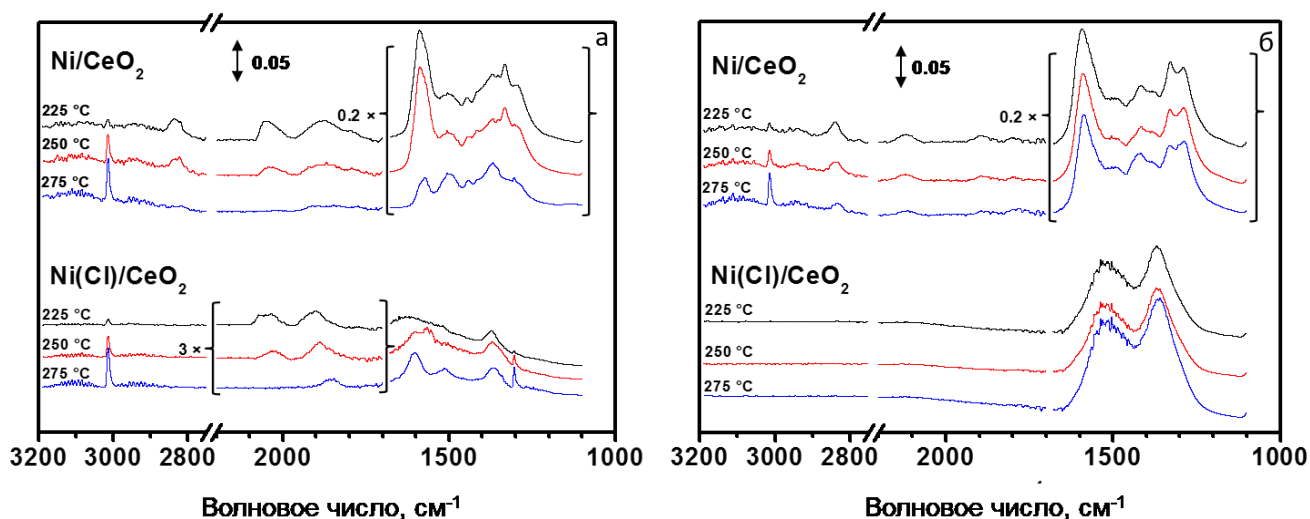


Рисунок 5.35 – ИК спектры *in situ* при метанировании CO (а) и CO₂ (б) на 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах. Составы исходных газовых смесей, об. %: 1 CO, 65 H₂, He-баланс; 1 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 168000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

На Рисунке 5.35а приведены ИК спектры 10Ni/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторов при протекании метанирования CO. В спектрах 10Ni/CeO₂ образца наблюдались полосы поглощения, которые были отнесены к терминальным (2050, 2030, 2000 см⁻¹) и мостиковым (1800 – 1900 см⁻¹) карбонилам Ni; монодентатным (1445, 1472, 1505 см⁻¹), бидентатным (1290, 1574 см⁻¹) карбонатам; гидрокарбонатам (1417, 1590 см⁻¹) и формиатам (1332, 1355, 1370, 1567, 2843 см⁻¹) локализованным на поверхности CeO₂.

В спектрах 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора регистрировались полосы поглощения, относящиеся к терминальным (2070, 2034, 1995 см⁻¹) и мостиковым (1800 – 1900 см⁻¹) карбонилам Ni; монодентатным карбонатам (1372, 1509 см⁻¹), и, возможно, гидрокарбонатам (1600 см⁻¹) на поверхности оксида церия.

Таким образом, в ходе реакции метанирования CO на обоих катализаторах в спектрах регистрируются полосы поглощения от терминальных и мостиковых карбониллов Ni. Их интенсивность (Рисунок 5.35а) для 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора была примерно на порядок меньше, чем для Ni/CeO₂, что обусловлено (Таблица 5.6) более низкой S_{Ni} для 10Ni(Cl)/CeO₂ (0,5 м²Г_{кат}⁻¹), по сравнению с 10Ni/CeO₂ (3,8 м²Г_{кат}⁻¹). Заполнение поверхности Ni карбонилами (оценка проведена из ИК спектров) для обоих катализаторов было весьма значительно и составляло 0,4 – 0,8 от предельного значения.

Учитывая литературные данные о механизме метанирования CO на массивных и нанесенных на инертные носители Ni катализаторах [319, 321], представляется наиболее вероятным, что реакция на 10Ni(Cl)/CeO₂ и Ni/CeO₂ протекает с участием карбониллов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадии гидрирования адсорбированных атомов C и O

до CH_4 и H_2O , соответственно. При этом активация H_2 протекает также на поверхности никеля через стадию диссоциативной адсорбции, за счет чего наблюдается отрицательный порядок по CO $n_{\text{CO}} \sim -1$.

Наряду с карбонилами Ni , в ходе реакции метанирования CO на обоих катализаторах в спектрах регистрировались полосы поглощения от карбонатов и гидрокарбонатов на поверхности носителя (Рисунок 5.35а). Их интенсивность для $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ значительно меньше (примерно на два порядка), чем для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$. Это свидетельствует об ингибировании активации CO на $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ и обусловлено блокировкой поверхности оксида церия хлором с образованием фазы CeOCl (Таблица 5.6). Формиаты и значительное количество гидрокарбонатов на поверхности носителя наблюдались только для Ni/CeO_2 , что указывает на возможное протекание метанирования CO на этом катализаторе с участием адсорбированных частиц на оксиде церия. Например, за счет их прямого гидрирования в метан атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni . По-видимому, наблюдаемые более высокие значения AKA_{CO} для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ по сравнению с $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ (Рисунок 5.34) обусловлены этим дополнительным маршрутом реакции образования CH_4 на катализаторе $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$.

На Рисунке 5.35б представлены ИК спектры $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ при протекании метанирования CO_2 . В спектрах $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализатора наблюдались полосы поглощения, которые были отнесены к мостиковым карбонилам Ni ($1800 - 1900 \text{ см}^{-1}$); терминальной форме CO , по-видимому, на поверхности носителя (2117 см^{-1}); монодентатным ($1445, 1472, 1488 - 1505 \text{ см}^{-1}$) и бидентатным ($1290, 1574 \text{ см}^{-1}$) карбонатам; гидрокарбонатам ($1417, 1592 \text{ см}^{-1}$) и формиатам ($1330, 1353, 1370, 1560, 2841 \text{ см}^{-1}$) на поверхности CeO_2 .

Стоит отметить, что для $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализатора при протекании метанирования CO и CO_2 в спектрах регистрировали одни и те же поверхностные соединения на носителе. Это обусловлено тем, что на поверхности CeO_2 в восстановительной атмосфере присутствуют как окисленные, так и восстановленные центры [$330, 343, 348, 445, 447$], адсорбция на них, соответственно, CO и CO_2 приводит к образованию одинаковых по природе поверхностных соединений.

Наличие формиатов и гидрокарбонатов на поверхности CeO_2 при метанировании диоксида углерода на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализаторе указывает на протекание этой реакции с участием адсорбированных форм CO_2 на оксиде церия. Например, за счет их прямого гидрирования в метан атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni . Стоит заметить, что заполнение поверхности носителя карбонатами и гидрокарбонатами при протекании метанирования CO_2 на Ni/CeO_2 было близко к предельному (оценка проведена из ИК спектров). В рамках предложенного механизма это соответствует наблюдаемому порядку

по CO_2 $p_{\text{CO}_2} \sim 0$. Аналогичный механизм реакции был выбран как наиболее правдоподобный в работах [343, 447] для метанирования CO_2 на катализаторе $\text{Ni}/\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$.

В работе [448] предполагали, что метанирование CO_2 протекает через стадию образования CO и его последующего гидрирования до CH_4 . В данном случае этот маршрут имеет право на существование, так как в ИК спектрах (Рисунок 5.35б) наблюдались полосы поглощения адсорбированных молекул CO . Вместе с тем, крайне низкая интенсивность этих полос поглощения ($< 0,05$ от предельного) и отсутствие в продуктах реакции CO позволяет считать, что вклад этого маршрута в образование CH_4 при метанировании CO_2 на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ - незначительный.

В спектрах $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ при метанировании CO_2 (Рисунок 5.35б) наблюдались лишь две полосы поглощения (1470 и 1520 см^{-1}), которые были отнесены к монодентатным карбонатам на поверхности носителя. Их интенсивность значительно меньше (примерно на два порядка) по сравнению с $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализатором, что объясняется блокировкой поверхности оксида церия атомами хлора с образованием фазы CeOCl , которая ингибирует активацию CO_2 . Этот факт и отсутствие в спектрах каких-либо других полос поглощения (Рисунок 5.35б) свидетельствуют о том, что и никель, и носитель в $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторе обладают, в соответствии с экспериментальными данными (Рисунок 5.33), крайне низкой активностью в реакции метанирования CO_2 . На этом катализаторе наблюдаемый порядок по CO_2 ($p_{\text{CO}_2} \sim 1$), означает, что заполнение поверхности реакционноспособными формами CO_2 мало, стадии, в которых происходит их образование, лимитируют скорость реакции метанирования диоксида углерода.

Таким образом, есть все основания считать, что метанирование монооксида углерода на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализаторе протекает как на поверхности частиц Ni с участием адсорбированных молекул CO и атомов водорода, так и на поверхности CeO_2 с участием адсорбированных молекул в виде формиатов, карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni . На катализаторе $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ реакция метанирования монооксида углерода преимущественно протекает на поверхности частиц Ni , так как хлор, присутствующий в катализаторе, ингибирует адсорбцию CO в виде формиатов, карбонатов и гидрокарбонатов на поверхности носителя. Метанирование диоксида углерода на $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ катализаторе протекает на поверхности CeO_2 с участием адсорбированных молекул CO_2 в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni . На неактивном катализаторе $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ этот маршрут не реализуется, поскольку хлор, присутствующий в катализаторе, ингибирует активацию CO_2 на поверхности носителя. Протекание реакции метанирования диоксида углерода на поверхности частиц Ni для обоих катализаторов незначительно.

5.5.3 Совместное метанирование CO и CO₂

Рассмотренные выше особенности протекания реакций отдельного метанирования CO и CO₂ на никель-цериевых катализаторах позволяют объяснить их свойства в реакции избирательного метанирования CO и, в первую очередь, высокую селективность 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора в этой реакции по сравнению с 10Ni/CeO₂. На Рисунке 5.36 приведены температурные зависимости конверсий CO и CO₂ при их совместном метанировании в реакционной смеси, одновременно содержащей как монооксид углерода, так и диоксид углерода в одинаковых концентрациях. Видно, что 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатор, также как и при отдельном метанировании CO и CO₂ (Рисунок 5.33), был активным в метанировании CO и практически неактивным в метанировании CO₂. Например, в интервале температур 280 – 330°C $X_{CO} \sim 100\%$, тогда как X_{CO_2} не превышала 6%. Это свидетельствует о высокой избирательности данного катализатора в метанировании CO в присутствии CO₂. Более того, температурные зависимости X_{CO} и X_{CO_2} при совместном метанировании оксидов углерода (Рисунок 5.36) практически совпадают с данными по их отдельному метанированию (Рисунок 5.33). Такое положение дел естественно связать с тем, что механизм реакций отдельного и совместного метанирования оксидов углерода на 10Ni(Cl)/CeO₂ является одинаковым. В частности, высокую избирательность катализатора в метанировании CO можно объяснить присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO₂, тем самым ингибируя активацию CO₂ на носителе и, соответственно, реакцию его метанирования.

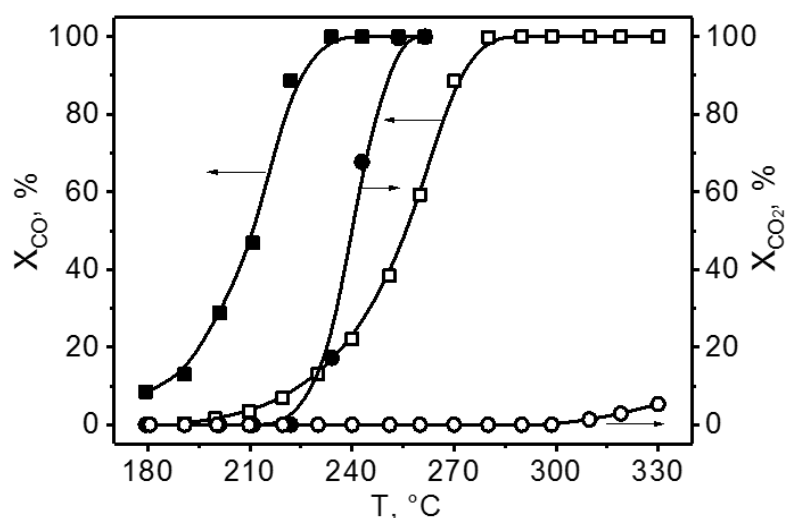
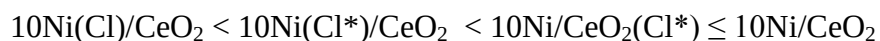


Рисунок 5.36 – Температурные зависимости конверсии CO (■, □) и CO₂ (●, ○) при протекании реакций метанирования CO и CO₂ на 10Ni/CeO₂ (■, ●) и 10Ni(Cl)/CeO₂ (□, ○) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 1 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 29000 см³Г_{кат}⁻¹Ч⁻¹.

10Ni/CeO₂ катализатор при совместном метанировании оксидов углерода (Рисунок 5.36), также как и при их раздельном метанировании (Рисунок 5.33), являлся активным в метанировании СО и СО₂. Обратим внимание, что кривые конверсии X_{CO} в зависимости от температуры практически совпадали при раздельном метанировании СО и совместном метанировании оксидов углерода, в то время как кривая конверсии X_{CO_2} при совместном метанировании оксидов углерода была смещена в область более высоких температур, по сравнению с зависимостью при раздельном метанировании СО₂. Это означает, что при совместном метанировании оксидов углерода активность катализатора в метанировании СО не изменяется, тогда как активность в метанировании СО₂ уменьшается, свидетельствуя тем самым о предпочтительном метанировании СО в присутствии СО₂. Вместе с тем, 10Ni/CeO₂ катализатор являлся существенно менее эффективным в избирательном метанировании СО, по сравнению с 10Ni(Cl)/CeO₂. Поясним это на следующем примере: на 10Ni/CeO₂ катализаторе избирательное метанирование СО наблюдалось при $T < 220^{\circ}C$, при этом $X_{CO} \leq 70\%$ и $X_{CO_2} \leq 5\%$; но уже при температуре выше $250^{\circ}C$ катализатор терял избирательность в метанировании оксидов углерода - X_{CO} и X_{CO_2} одновременно достигали 100%. Эти факты представляются вполне закономерными в рамках предложенных механизмов метанирования СО и СО₂ на 10Ni/CeO₂. Действительно, на этом катализаторе наблюдается активация как СО, так и СО₂. Активация СО протекает на поверхности носителя CeO₂ и поверхности частиц Ni, тогда как СО₂ – на поверхности носителя CeO₂. Поэтому при совместном метанировании оксидов углерода адсорбированные формы СО и СО₂ конкурируют за атомы водорода, которые образуются за счет диссоциативной адсорбции H₂ на поверхности частиц Ni. В области протекания избирательного метанирования СО (низкие температуры, невысокие X_{CO}) поверхность Ni заполнена адсорбированными молекулами СО, что, с одной стороны, блокирует диссоциативную адсорбцию H₂, а с другой – обеспечивает преимущественное метанирование адсорбированных форм СО адсорбированными атомами водорода. При более высоких температурах и, соответственно, более высокой X_{CO} заполнение поверхности Ni молекулами СО уменьшается, адсорбированные на никеле атомы водорода мигрируют на носитель, где происходит метанирование адсорбированных форм СО₂. Это в итоге приводит к потере избирательности в метанировании оксидов углерода.

Как было показано ранее (раздел 5.2.5.2 данной Главы), активность катализаторов (в расчете на массу образца) в реакции метанирования СО в реформате увеличивалась в ряду:



Эта тенденция, наиболее вероятно, обусловлена увеличением удельной поверхности никеля в том же порядке от $0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}_{\text{кат}}$ для Ni(Cl)/CeO₂ до $3,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}_{\text{кат}}$ для Ni/CeO₂

(Таблица 5.6). В то же время для всех изученных катализаторов атомная каталитическая активность Ni в реакции метанирования CO не зависела от размера нанесенных частиц Ni, содержания хлора и метода его введения в образец (Рисунок 5.37). Видно, что AKA_{CO} для всех катализаторов была практически одинакова (максимальное различие ~ 2 раза). Величина энергии активации метанирования CO на всех катализаторах, рассчитанная из наклона зависимости $\lg AKA_{CO} - 10^3/T$ (Рисунок 5.37), была также одинаковой и составляла 140 ± 15 кДж/моль.

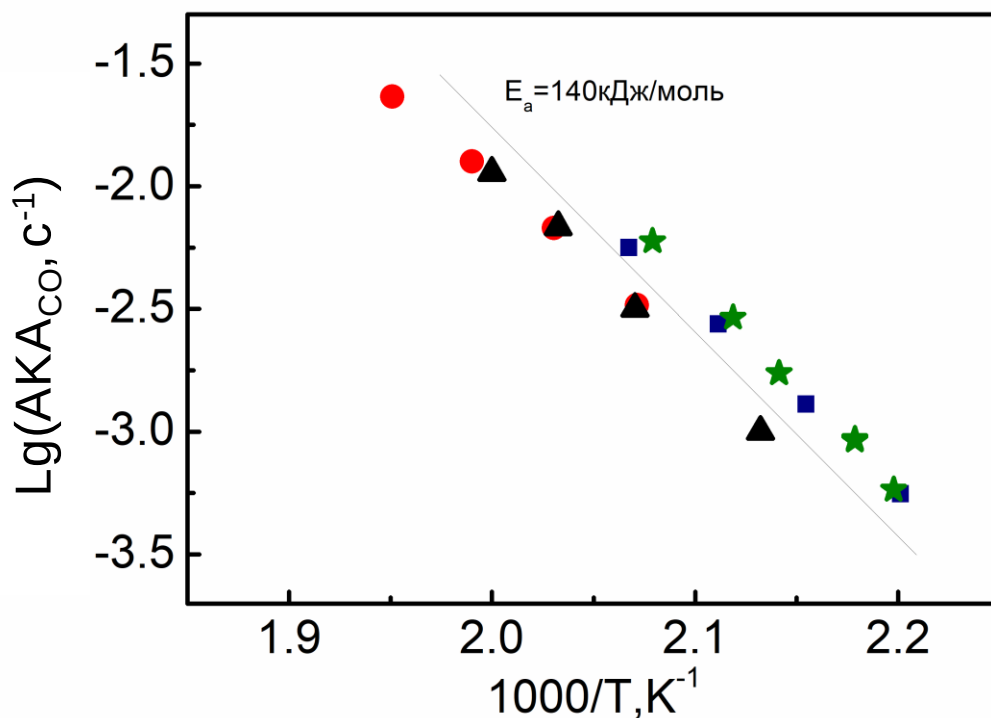


Рисунок 5.37 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (AKA_{CO}) в избирательном метанировании CO в реформате на $10Ni/CeO_2$ (■), $10Ni/CeO_2(Cl^*)$ (★), $10Ni(Cl^*)/CeO_2$ (▲) и $10Ni(Cl)/CeO_2$ (●) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 10 H₂O, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: $29000 \text{ см}^3_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Эти факты и данные, представленные в разделе 1.3.4 Главы 1, в части механизма метанирования CO на никелевых катализаторах, а также результаты, обсуждавшиеся ранее в данной Главе, позволяют считать, что метанирование CO при избирательном метанировании CO в реформате протекает преимущественно на поверхности частиц Ni на всех исследованных катализаторах, а присутствие хлора в катализаторах не влияет на активность в метанировании CO.

Атомная каталитическая активность никеля в реакции метанирования CO₂ (AKA_{CO_2}) в реформате, рассчитанная при 250°C (из данных, приведенных на Рисунке 5.23б) составила: 0 для $10Ni(Cl)/CeO_2$, $2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для $10Ni(Cl^*)/CeO_2$, $6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для $10Ni/CeO_2(Cl^*)$ и $2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ для

10Ni/CeO₂. Видно, что значения AKA_{CO_2} значительно отличаются для катализаторов и увеличивается с уменьшением в них содержания хлора (Таблица 5.5), что находится в соответствии (см. раздел 5.2.5.2 этой Главы) с рядом активности (в расчете на массу катализатора).

Выявленные зависимости активности катализаторов в отношении метанирования CO₂ в реформате можно объяснить, исходя из того, что активация CO₂ протекает на поверхности носителя, после чего его гидрирование до метана реализуется за счет спилловера атомов водорода с поверхности частиц Ni. Именно по этому маршруту идет реакция метанирования CO₂ в реформате на катализаторе 10Ni/CeO₂.

Для хлорсодержащих 10Ni/CeO₂ катализаторов этот маршрут метанирования CO₂ не реализуется за счет блокировки центров Ce³⁺ на поверхности носителя с образованием фазы или поверхностных соединений CeOCl.

Результаты, подтверждающие высказанные соображения о протекании реакции метанирования CO₂ на 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах, были получены при помощи метода ИК спектроскопии in situ в модельной смеси, содержащей 1 об.% CO₂, 65 об.% H₂, He-баланс. На Рисунке 5.38 сопоставлены ИК-спектры при метанировании CO₂ при 250°C ($X_{CO_2} < 30\%$) на 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах. Для отнесения наблюдаемых полос были использованы данные, взятые из работ [343, 445–447].

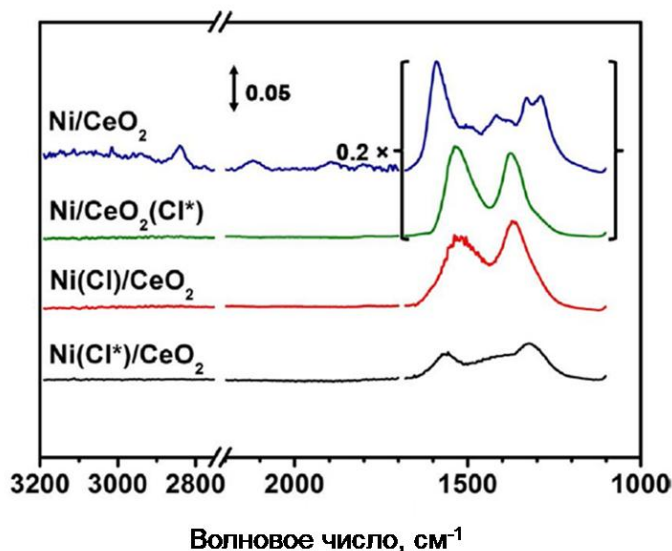


Рисунок 5.38 – ИК спектры in situ при метанировании CO₂ на 10Ni/CeO₂, 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂, 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах при 250°C. Состав исходной газовой смеси, об.%: 1 CO₂, 65 H₂, He-баланс. Скорость потока: 168000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Как уже обсуждалось подробно в разделе 5.5.2 данной Главы, в спектре для 10Ni/CeO₂ катализатора наблюдались полосы поглощения, которые были отнесены к мостиковым (1800 – 1900 см⁻¹) карбонилам Ni; терминальной форме CO (2117 см⁻¹) на поверхности носителя; монодентатным (1370, 1480-1530 см⁻¹) и бидентатным (1290, 1574 см⁻¹) карбонатам; гидрокарбонатам (1417, 1592 см⁻¹) и формиатам (1330, 2841 см⁻¹) на поверхности CeO₂. Этот ИК-спектр также содержал полосы поглощения (1305, 3015 см⁻¹) от метана в газовой фазе, тем самым подтверждая высокую активность катализатора в метанировании CO₂. Как уже было отмечено, присутствие гидрокарбонатов и формиатов на поверхности носителя указывает на то, что адсорбированные молекулы CO₂ на носителе гидрируются до метана за счет спилловера водорода с поверхности частиц Ni.

В то же время ИК-спектры при протекании метанирования CO₂ на всех Cl-содержащих катализаторах содержали только две полосы поглощения при 1330–1370 и 1530–1560 см⁻¹, которые относятся к адсорбированным монодентатным карбонатам на поверхности носителя. Эти полосы имели примерно на порядок более низкую интенсивность по сравнению с 10Ni/CeO₂ катализатором. Таким образом, добавка хлора сильно подавляла адсорбцию CO₂. Более того, на всех Cl-содержащих катализаторах отсутствовали полосы поглощения, характерные для формиатов или гидрокарбонатов, в том числе, эти полосы не наблюдались и при увеличении температуры. В качестве примера, на Рисунке 5.39 представлены ИК спектры для 10Ni/CeO₂(Cl*) катализатора, снятые в интервале 200–320 °C, которые были аналогичны спектрам, представленным на Рисунке 5.35б для 10Ni(Cl)/CeO₂ катализатора. Это указывает на ингибирование активации CO₂ и, соответственно, метанирования CO₂ на хлорсодержащих 10Ni/CeO₂(Cl*), 10Ni(Cl*)/CeO₂ и 10Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах. В результате все Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы демонстрировали высокую эффективность при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате (Рисунок 5.23).

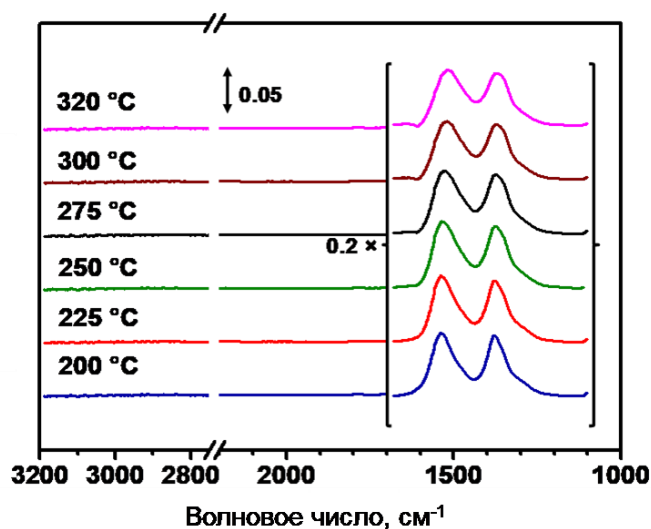


Рисунок 5.39 – ИК спектры *in situ* при метанировании CO_2 на катализаторе $10\text{Ni}/\text{CeO}_2(\text{Cl}^*)$ при 200-320°C. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс. Скорость потока: $168000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Согласно данным [449], метанирование CO_2 на катализаторе Ru/CeO_2 протекает с вовлечением активных центров Ce^{3+} на поверхности носителя. По мнению авторов этой работы, центры Ce^{3+} являются Льюисовскими основными центрами и имеют ключевое значение для активации CO_2 . Важность наличия Ce^{3+} на поверхности CeO_2 для активации CO_2 также было особо отмечено в обзоре [450]. Очевидно, что для хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов центры Ce^{3+} блокируются хлором и носитель CeO_2 становится неактивным в метанировании CO_2 . Таким образом, для всех хлорсодержащих катализаторов хлор блокирует поверхностные центры Ce^{3+} за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl , что приводит к высокой эффективности хлорсодержащих Ni/CeO_2 катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

5.5.4 Взаимное влияние CO , CO_2 и паров H_2O на протекание реакции избирательного метанирования CO

Так как состав реформата может в значительной мере изменяться в зависимости от используемого топлива и метода его конверсии (паровая, автотермическая конверсия или парциальное окисление), то крайне важно было систематически исследовать влияние концентраций CO , CO_2 и H_2O на характеристики хлорсодержащего никель-цериевого катализатора в реакции ИзбМет CO . Для проведения этих исследований был выбран $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$, который, с одной стороны, обладал высокой АКА_{CO} и при этом достаточно высокой удельной поверхностью никеля, а с другой стороны, АКА_{CO_2} была одной из наименьших, что обеспечивало высокую селективность в реакции избирательного метанирования CO .

Эксперименты проводили в водородсодержащих смесях 1-6 следующего состава, об. %:

- 1) 1 CO , 65 H_2 , He-баланс;
- 2) 1 CO , 20 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс;
- 3) 1 CO , 10 H_2O , 65 H_2 , He-баланс;
- 4) 1 CO , 20 CO_2 , 10 H_2O , 65 H_2 , He-баланс;
- 5) 0-3 CO , 0-3 CO_2 , 40-98 H_2 , He-баланс;
- 6) 0,25 CO , 40 CO_2 , 59,75 H_2 ;

На Рисунке 5.40 приведено сравнение температурных зависимостей конверсий CO (X_{CO}) и CO₂ (X_{CO_2}) при метанировании в водородсодержащих газовых смесях 1-4. Видно, что во всех смесях X_{CO} увеличивалась с ростом температуры и достигала ~ 100% при ~ 250 °C в смесях 1, 2 и при ~ 280 °C в смесях 3, 4. Кривая зависимости X_{CO} от температуры для смеси 1 совпадала с кривой для смеси 2. Аналогичное совпадение наблюдали для смесей 3 и 4, с тем отличием, что их температурные зависимости X_{CO} были смещены в сторону более высоких температур относительно значений, наблюдаемых для смесей 1, 2. Это означает, что наличие в смеси 20 об.% CO₂ не оказывало какого-либо заметного влияния на активность катализатора в реакции метанирования CO. Наличие же 10 об.% H₂O в смеси существенно снижало его активность в этой реакции, причем как в отсутствии (смесь 3), так и в присутствии углекислого газа (смесь 4).

Поскольку смеси 2 и 4 содержали как CO, так и CO₂, реакция метанирования CO сопровождалась протеканием реакции метанирования CO₂. Как показано на Рисунке 5.40, конверсия CO₂ в метан увеличивалась с ростом температуры; в смеси 2 этот эффект был сильнее выражен, чем в смеси 4. Это означает, что активность катализатора в метанировании CO₂ в смеси 1 превышала его активность в смеси 4. Таким образом, присутствие водяного пара (смесь 4) препятствовало не только метанированию CO, но и CO₂.

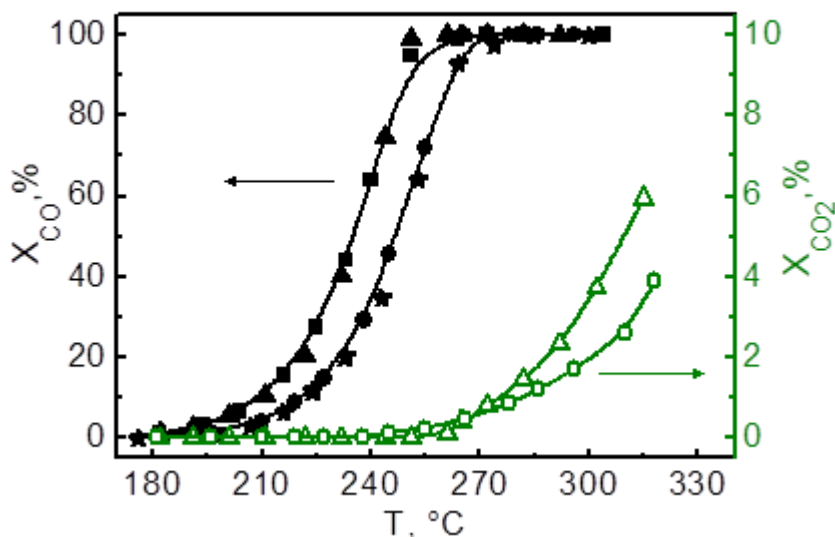


Рисунок 5.40 – Температурные зависимости конверсии CO (X_{CO}) и CO₂ (X_{CO_2}) при протекании реакций метанирования CO и CO₂ на 10Ni(Cl*)/CeO₂ катализаторе в реакционных смесях 1-4. Состав исходных газовых смесей, об.%: 1) 1 CO, 65 H₂, He-баланс (X_{CO} —■); 2) 1 CO, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс (X_{CO} —▲, X_{CO_2} —△); 3) 1 CO, 10 H₂O, 65 H₂, He-баланс (X_{CO} —★); 4) 1 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 65 H₂, He-баланс (X_{CO} —●, X_{CO_2} —○). Скорость потока: 29000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Отметим, что в обеих смесях 2 и 4 конверсия CO_2 в интервале температур 180-320 °С не превышала 6%. При более высоких температурах и значениях X_{CO_2} происходил адиабатический разогрев, который вызывал неконтролируемое повышение температуры слоя катализатора.

Реакция метанирования CO_2 протекала при более высоких температурах, чем метанирование CO . Заметная конверсия CO_2 в метан в обеих смесях наблюдалась при 270-280 °С (Рисунок 5.40), когда X_{CO} уже достигала ~ 100%. Как уже обсуждалось в предыдущем разделе данной Главы, это происходит из-за блокировки поверхности Ni плотно адсорбированными молекулами CO . Этот факт свидетельствует о высокой эффективности катализатора в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO_2 .

На Рисунке 5.41 представлены температурные зависимости концентраций CO на выходе из реактора при метанировании смесей 1, 3 и 4 и селективности по CO при метанировании смесей 3 и 4. Как обсуждалось выше, полное метанирование CO в смеси 1 происходило при ~250 °С. Как показано на Рисунке 5.41, добавление CO_2 в смесь 3 не влияло на превращение CO в метан и на эффективность удаления CO . В смеси 2 катализатор $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ удалял CO ниже уровня 10 ppm с селективностью > 70% в интервале температур 250-295 °С. Наличие как CO_2 , так и H_2O (смесь 4) сдвигало кривую температурной зависимости выходной концентрации CO в область более высоких температур (на 20-30 °С). В этом случае очистка водородсодержащей смеси от CO до уровня менее 10 ppm с селективностью > 70% достигалась при 285-310 °С.

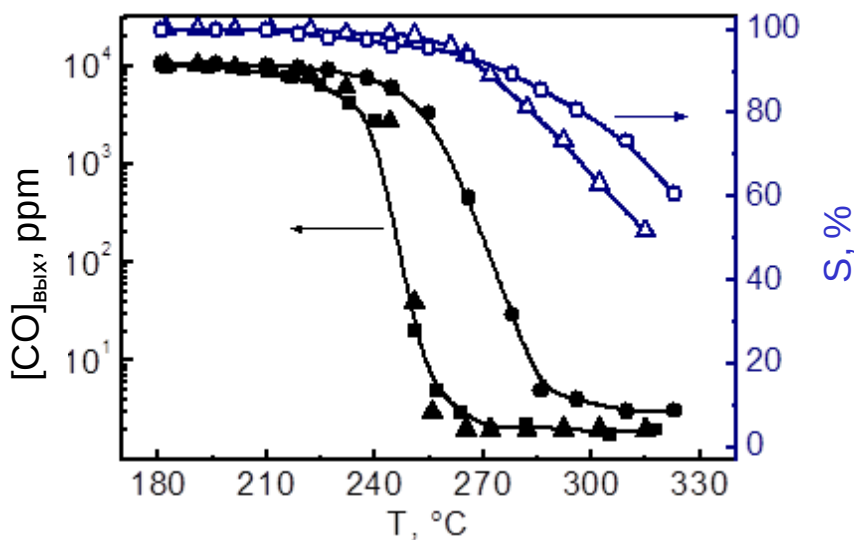


Рисунок 5.41 – Температурные зависимости выходной концентрации CO ($[\text{CO}]_{\text{вых}}$) и селективности (S) при протекании реакций метанирования CO и CO_2 на $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторе в реакционных смесях 1,2,4. Состав исходных газовых смесей, об.%: 1) 1 CO , 65 H_2 , Не-баланс ($[\text{CO}]_{\text{вых}}$ - ■); 2) 1 CO , 20 CO_2 , 65 H_2 , Не-баланс ($[\text{CO}]_{\text{вых}}$ - ▲, S - △); 4) 1 CO , 20 CO_2 , 10 H_2O , 65 H_2 , Не-баланс ($[\text{CO}]_{\text{вых}}$ - ●, S - ○). Скорость потока: $29000 \text{ см}^3 \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$.

Для количественного определения влияния углекислого газа и водяного пара на реакцию ИзбМет СО в водородсодержащих газовых смесях было проведено сравнительное исследование атомной каталитической активности Ni для реакции метанирования СО в смесях 1-4. Для расчета $АКА_{СО}$ Ni для $10Ni(Cl^*)/CeO_2$ катализатора использовали данные, полученные при температурах 180-220 °С, $X_{СО} < 15\%$ (для всех реакционных смесей) и при $S_{СО} \sim 100\%$ для смесей 2, 4 (содержащих как СО, так и CO_2).

На Рисунке 5.42 представлены температурные зависимости $АКА_{СО}$ Ni (в координатах Аррениуса) при метанировании СО в смесях 1-4. Видно, что построенные зависимости являлись линейными и были очень похожи для смесей 1, 2 и для 3, 4. Значения $АКА_{СО}$ для смесей 1 и 2 почти в 2,5 раза превышали значения для смесей 3 и 4. Это означает, что $АКА_{СО}$ Ni в метанировании СО не зависела от присутствия CO_2 в смеси и уменьшалась в присутствии водяного пара. При этом эффективная энергия активации реакции метанирования СО, рассчитанная из зависимостей Аррениуса (Рисунке 5.42), была одинаковой для всех исследованных смесей и составляла 140 кДж/моль. Это хорошо согласуется с данными, представленными ранее в Разделах 5.5.1 и 5.5.3 данной Главы для других $10Ni/CeO_2$, $10Ni/CeO_2(Cl^*)$, и $10Ni(Cl)/CeO_2$ катализаторов. На Рисунке 5.42 также показано, что для $10Ni(Cl^*)/CeO_2$ катализатора атомная каталитическая активность Ni в метанировании CO_2 снижалась в присутствии водяного пара. Наблюдаемые энергии активации реакции метанирования CO_2 в присутствии и в отсутствии водяного пара составили 120 и 140 кДж/моль, соответственно.

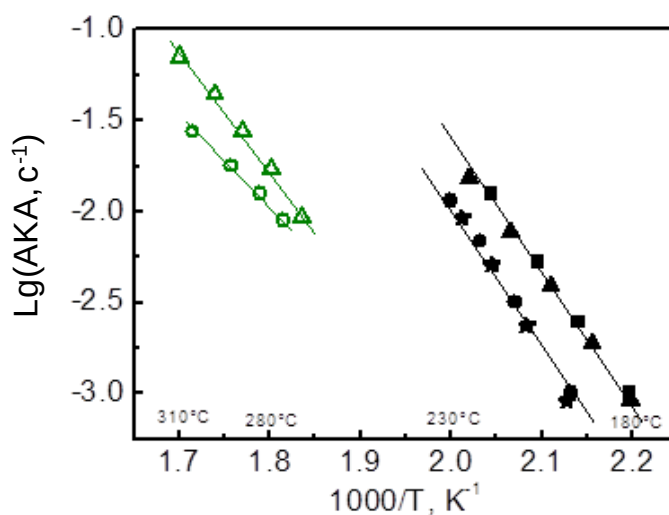


Рисунок 5.42 – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni ($АКА_{СО}$) в метанировании СО ($АКА_{СО}$ - ■, ▲, ★, ●) и CO_2 ($АКА_{СО_2}$ - ▲, ○) на $10Ni(Cl^*)/CeO_2$ катализаторе в реакционных смесях 1-4. Состав исходных газовых смесей, об. %: 1) 1 СО, 65 H_2 , Не-баланс (■); 2) 1 СО, 20 CO_2 , 65 H_2 , Не-баланс (▲, ▲); 3) 1 СО, 10 H_2O , 65 H_2 , Не-баланс (★); 4) 1 СО, 20 CO_2 , 10 H_2O , 65 H_2 , Не-баланс (●, ○). Скорость потока $29\ 000\ cm^3_{кат}^{-1}c^{-1}$.

В более ранних работах влияние водяного пара на реакцию ИзбМет СО изучали с использованием катализаторов на основе благородных металлов [249, 258, 265, 318]. Согласно [249, 258], с увеличением содержания паров воды в реформате возрастает вклад реакций прямой и обратной паровой конверсии СО, что приводит к сдвигу кривых образования CH_4 в реакциях метанирования СО и CO_2 . В нашем случае при метанировании смеси 1 образования CO_2 не наблюдали. Гидрирование смеси 4 не показало снижения селективности. Снижение активности метанирования СО в присутствии водяного пара можно объяснить также кинетическими ограничениями [269]. Парциальное давление воды в реформате намного выше, чем у СО, поэтому активная поверхность может быть заблокирована молекулами адсорбированной воды. Авторы [451] наблюдали значительный сдвиг частоты и интенсивности полос поглощения СО, адсорбированного на Ru, в присутствии водяного пара, и предполагали наличие совместной адсорбции воды с монооксидом углерода.

Как уже ранее обсуждалось в предыдущих разделах, метанирование СО на нанесенных никелевых катализаторах протекает через стадию диссоциации адсорбированных молекул СО с последующим гидрированием адсорбированных атомов С и О до CH_4 и H_2O , соответственно [321, 445, 447]. Согласно данным ИК-спектроскопии, присутствие водяного пара в реакции гидрирования снижает концентрацию промежуточных соединений и тем самым замедляет скорость реакции метанирования [452]. Молекулы H_2O и СО могут адсорбироваться на одних и тех же участках поверхности никелевых частиц. Теплота адсорбции H_2O на Ni по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{Ni} = \text{NiO} + \text{H}_2$ превышает теплоту адсорбции СО [453, 454]. Как видно из Рисунков 5.40-5.41, присутствие водяного пара в реформате одинаково влияло на метанирование СО и CO_2 . Скорее всего, снижение активности $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатора при метанировании оксидов углерода в присутствии водяного пара было обусловлено адсорбцией молекул воды на поверхности никеля. Это может приводить к частичной блокировке или окислению поверхности, что уменьшало количество доступных центров для активации как СО, так и H_2 . В результате активность катализатора в метанировании и СО, и CO_2 уменьшалась.

В дополнение к вышеописанным исследованиям с $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатором были проведены эксперименты со смесью 5, в ходе которых были определены наблюдаемые энергии активации и порядки реакции при раздельном метанировании СО и CO_2 . Все измерения проводили при $X_{\text{CO}} < 15\%$ и $X_{\text{CO}_2} < 15\%$. Использование полученных значений кинетических параметров (Таблица 5.8) при моделировании протекания реакции избирательного метанирования монооксида углерода позволяло хорошо описывать экспериментальные данные кривых конверсии СО, представленные на Рисунке 5.40. Из значений кинетических параметров следует, что метанирование монооксида углерода чувствительно к концентрациям СО ($n_{\text{CO}} = -0,9$) и H_2 ($n_{\text{H}_2} = 0,9$), в то время как метанирование диоксида углерода слабо

чувствительно к концентрациям CO_2 ($n_{\text{CO}_2} = 0,2$) и H_2 ($n_{\text{H}_2} = 0,2$). Наблюдаемая энергия активации метанирования CO составляла 140 кДж/моль, что хорошо согласуется со значением, определенным по результатам экспериментов, проведенных в смесях 1-4 (Рисунок 5.42), а также со значениями для других $10\text{Ni}/\text{CeO}_2$ и $10\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2$ катализаторов, представленными ранее в Разделах 5.5.1 и 5.5.3 данной Главы. Метанирование CO_2 в отсутствие CO в газовой смеси было менее чувствительно к изменению температуры: E_a составляла ~90 кДж/моль. Это значение довольно сильно отличалось от значений наблюдаемых энергий активации 140 и 120 кДж/моль, определенных для реакции метанирования углекислого газа по результатам исследований в смесях 2 и 4, соответственно. Это указывает, что монооксид углерода оказывает влияние на протекание метанирования диоксида углерода.

Таблица 5.8 – Наблюдаемые кинетические параметры реакций метанирования CO и CO_2 для $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатора.

Реакция	E_a^* , кДж/моль	n_{CO}^{**}	$n_{\text{CO}_2}^{**}$	$n_{\text{H}_2}^{**}$
Метанирование CO	140	-0,9	—	0,9
Метанирование CO_2	90	—	0,2	0,2

* Наблюдаемые энергии активации.

** Наблюдаемые порядки реакции по компонентам.

Принимая во внимание значения кинетических параметров реакций метанирования оксидов углерода для $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатора, можно было ожидать значительного увеличения его эффективности в удалении CO из смесей, содержащих низкие концентрации CO , высокие концентрации CO_2 и H_2 при отсутствии (следовых количествах) H_2O в смеси. Водородсодержащие смеси подобного состава могут быть получены, например, в результате разложения муравьиной кислоты. Для проверки этого предположения, протекание реакции избирательного метанирования CO в присутствии $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализатора было изучено в смеси 6. Результаты этих экспериментов в сравнении с данными, полученными в смеси 4, представлены на Рисунке 5.43.

Поскольку начальная концентрация CO на входе в реактор была снижена с 1,0 до 0,25 об.%, а реформат не содержал H_2O , то реакция избирательного метанирования протекала при более низких температурах 215-240 °C с высокой селективностью ($S > 70\%$), несмотря на высокую концентрацию CO_2 . Обратим внимание, что более низкая рабочая температура способствует повышению производительности и улучшает стабильность катализатора, а также в целом увеличивает эффективность процесса.

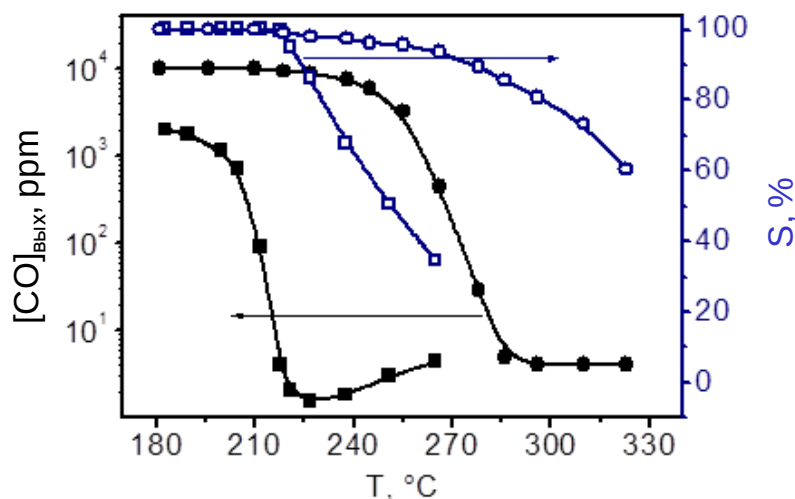


Рисунок 5.43 – Температурные зависимости выходной концентрации CO ($[CO]_{\text{вых}}$) и селективности (S) при протекании избирательного метанирования CO на $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторе в реакционных смесях 4 и 6. Состав исходных газовых смесей, об. %: 4) 1 CO, 20CO_2 , 10 H_2O , 65 H_2 , He-баланс ($[CO]_{\text{вых}}$ – ●, S – ○); 6) 0,25 CO, 40CO_2 , 59,75 H_2 ($[CO]_{\text{вых}}$ – ■, S – □). Скорость потока: $29\,000\text{ см}^3\text{ Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ ч}^{-1}$.

Подводя итог, можно заключить, что в условиях реакции избирательного метанирования монооксида углерода на $10\text{Ni}(\text{Cl}^*)/\text{CeO}_2$ катализаторе:

- скорость метанирования CO увеличивалась с увеличением концентрации H_2 , не зависела от концентрации CO_2 и уменьшалась с увеличением концентрации CO и H_2O ;
- скорость метанирования CO_2 была слабо чувствительна к концентрациям H_2 и CO_2 и уменьшалась с увеличением концентраций CO и H_2O ;
- высокая селективность катализатора в основном обусловлена блокировкой поверхности Ni сильно адсорбированными молекулами CO и покрытием хлором поверхности оксида церия.

5.6 Сопоставление свойств Ni/CeO₂ с другими катализаторами избирательного метанирования CO

Как было показано в разделе 1.3 Главы 1, имеющиеся литературные данные по катализаторам избирательного метанирования CO весьма разрознены. Сравнение результатов каталитических экспериментов, проведенных различными группами ученых по исследованию реакции избирательного метанирования CO, в первую очередь затруднено тем, что используются различные условия проведения процесса. Поэтому сопоставление было выполнено только с теми работами, в которых использовались относительно близкие условия проведения экспериментов, подвергнув анализу значения селективности и величины температурного интервала, в котором концентрация CO в реформате оставалась менее 10 ppm.

В Таблице 5.9 обобщены данные о типах катализаторов, использованных при приготовлении предшественниках активного компонента, условиях проведения экспериментов, производительности катализаторов. Необходимо отметить, что в довольно большой части работ такой важный параметр, как селективность, иллюстрирующий эффективность катализатора, не приводится. Поэтому значения, указанные в Таблице 5.9, лишь проведенная оценка, которую удалось выполнить на основании представленных в публикациях данных.

Видно, что все приготовленные Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы были высокоэффективны в условиях реакции избирательного метанирования СО в реформате. При этом наилучшими характеристиками обладал 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатор, сочетавший высокую селективность с одним из наиболее широких температурных интервалов, в котором концентрация СО в реформате снижалась до уровня менее 10 ppm. Производительность этого катализатора оказалась наибольшей среди образцов, известных из литературных источников. Несмотря на несколько большую производительность, которой обладали 5 мас. % Ru/TiO₂ и 10 мас. % Ni/ZrO₂ катализаторы (расчет проведен на основании данных работы [257]), эти системы не обеспечивали требуемой степени очистки – концентрация СО на выходе из реактора снижалась лишь до 20 ppm.

Таким образом, полученный результат позволил рекомендовать 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатор для дальнейших исследований, направленных на оптимизацию формы катализатора, эффективной и удобной для использования в системе подготовки водородсодержащего топлива для питания ПОМТЭ. В частности, основные усилия были сосредоточены на разработке структурированных систем.

5.7 Заключение к Главе 5

Описанные в данной Главе результаты выполненных работ по приготовлению и исследованию Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на CeO₂, Al₂O₃, ZrO₂, в реакции избирательного метанирования СО в реформате, а также проведенное сопоставление с каталитическими свойствами промышленных никельсодержащих катализаторов продемонстрировали, что только Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обладают достаточной активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от СО ниже уровня 10 ppm в широком температурном диапазоне.

Таблица 5.9 – Сравнение свойств катализаторов в реакции избирательного метанирования.

Катализатор	Предшественник (как правило, водный раствор)	Скорость потока реакционной смеси		Состав исходной смеси ^а , об. %				Характеристики температурного окна, ΔT_{10} ^б					П ^д , моль CO $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$	Ссылка
		$\text{см}^3 \Gamma_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$	ч^{-1}	CO	CO ₂	H ₂ O	H ₂	T _{min} , °C	S _{min} , %	T _{max} , °C	S _{max} , %	ΔT_{10} , °C		
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	26000	46000	1,5	20	10	60	250	89	320	50	70	0,0160	д.р. ^е
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	26000	46000	1	20	10	60	240	100	315	45	75	0,0106	д.р. ^е
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	26000	46000	0,5	20	10	60	230	99	290	31	60	0,0053	д.р. ^е
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	6000	12000	1	20	10	60	210	100	265	50	55	0,0025	д.р. ^е
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	13000	26000	1	20	10	60	225	100	280	50	55	0,0053	д.р. ^е
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂	NiCl ₂ , Ni(NO ₃) ₂	43000	84000	1	20	10	60	265	94	295	54	30	0,0176	д.р. ^е
10Ni(Cl*)/CeO ₂	Ni(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	29000	37000	1	20	10	65	280	100	310	70	30	0,0118	д.р. ^е
10Ni(Cl*)/CeO ₂	Ni(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	29000	37000	0,25	40	0	59,75	215	100	270	35	55	0,003	д.р. ^е
10Ni(Cl)/CeO ₂	NiCl ₂	29000	37000	1	20	10	65	310	100	340	70	30	0,0118	д.р. ^е
5 мас. % Ru/TiO ₂	RuCl ₃	~150000		0,5	14,8	0,8	59,2	220 ^б	~70	260 ^б	~20	40	0,0307	[257]
5 мас. % Ru/CeO ₂	RuCl ₃	27000		0,5	18	15	40	250	75	300	30	50	0,0055	[260]
5 мас. % Ru/ZrO ₂	RuCl ₃	27000		0,5	18	15	40	265	80	310	50	45	0,0055	[260]
5 мас. % Ru/TiO ₂	RuCl ₃	27000		0,5	18	15	40	220	60	260	20	40	0,0055	[260]
3 мас. % Ru/Al ₂ O ₃	Ru(NO)(NO ₃) ₃		13500	0,9	24,5	5,7	68,9	220	<50	-	-	-		[283]
2 мас. % Ru/Al ₂ O ₃	RuCl ₃		10000	0,3	4,8	75	18,8	270	<20	-	-	-		[261] ^а
30 мас.% Ru/YHT	RuCl ₃	12000		1,2	20	0	78,8	220 ^б	н.д. ^г	-	-	-	0,0059	[243]
30 мас.% Ru-ZrO ₂ /YHT	RuCl ₃	12000		1,2	20	0	78,8	180	100	240	35	60	0,0059	[243]

7 мас.% Ru-ZrO ₂ /(УНТ-пеноникель)	RuCl ₃	4000		1,2	20	0	78,8	200	100	300	>50	100	0,0020	[244]
1 мас.% Ru-Ni-TiO ₂ -Al ₂ O ₃	RuCl ₃ , Ni(NO ₃) ₂		2400	1	20	0	50	210	≤80	-	-	-		[242]
10 мас. % Ni/ZrO ₂	Ni(NO ₃) ₂	~150000		0,5	14,8	0,8	59,2	280 ^В	~90	300 ^В	~70	20	0,0307	[257]
1.6 мас. % Ni/ZrO ₂	Ni(NO ₃) ₂		10000	1,14	21,43	1,8	74,8	260	~60	280	~60	20		[241]
Ni-Cr/Проницаемый композитный материал	никель-хромовый гидроксикарбонат		12000	1	21	18	60	200	80	220	50	20		[59, 256]
Ni ₂₉ B ₁₃ Zr ₅₈ O ₆	NiCl ₂ , ZrOCl ₂		12000	1,08	23,68	0,52	73,15	240 ^В	н.д. ^Г	250 ^В	~70	10		[271, 272]
30мас%Ni ₆₁ Ru ₉ B ₃₀ /ZrO ₂	NiCl ₂ , RuCl ₃ , ZrOCl ₂		12000	1,08	23,68	0,52	73,15	~230	~85	~250	~75	~20		[273, 274]
1 мас.% Ru/MA-33Ni	RuCl ₃		2800	0,9	17	15	67,1	185	100	245	50	60		[240]
1 мас.% Ru/MA-40Ni	RuCl ₃		2800	0,9	17	15	67,1	185	100	260	50	75		[240]
1 мас.% Ru/MA-50Ni	RuCl ₃		2800	0,9	17	15	67,1	195	100	270	50	75		[240]
SiO ₂ /Ni/AlVO _x	Ni(NO ₃) ₂		2800	0,4	17,1	14,5	68	170	100	210	23	40		[275, 276]
10 мас. % Ni/TiO ₂	Ni(CH ₃ COO) ₂ или Ni(NO ₃) ₂		10000	0,2	16,1	18,4	65,3	200	~80	-	-	-		[279]
(35 мас.% Ni-1 мас.% Pt)/сметит	Ni(NO ₃) ₂		14400	0,5	7	0	23	200 ^В	~90	-	-	-		[245]
5 мас. %Ni/m-ZrO ₂	Ni(NO ₃) ₂		10000	0,5	20	0	74,5	238	100	310	67	72		[295]
Ni(Cl _{0,1})/ZrO ₂	Ni(NO ₃) ₂ , NH ₄ Cl	15000		1,0	18	0	70	220	100	320	30	100	0,0061	[297]

^А баланс - инертный газ (N₂, He или Ar). В работе [261] – исходная смесь содержала еще 1,3 об.% CH₄.

^ВT_{min}, T_{max} и ΔT₁₀ – минимальная и максимальная температуры, а также температурный интервал (ΔT₁₀ = T_{max}-T_{min}) где достигается концентрация СО ниже 10 ppm .

S_{min} и S_{max} – селективности по СО при T_{min} и T_{max}, соответственно.

^Вминимальная концентрация СО составляла 20 ppm.

^Гн.д. – нет данных.

^ДП- производительность катализатора.

^Ед.р. – данная работа.

По сравнению с добавками F и Br, только добавка Cl предоставляла уникальную возможность улучшить селективность Ni/CeO₂ катализаторов. При помощи комплекса физико-химических методов было показано, что положительный эффект влияния хлора на протекание реакции избирательного метанирования CO вызван тем, что Cl блокирует центры Ce³⁺ на поверхности носителя за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl. Это ингибирует активацию CO₂ на поверхности носителя, существенно затрудняя протекание реакции метанирования CO₂ в реформате. Уменьшение содержания хлора в Ni/CeO₂ катализаторах приводит к увеличению дисперсности частиц Ni и росту активности (в расчете на массу катализатора) в реакции избирательного метанирования CO. При этом атомная каталитическая активность Ni в метанировании CO в реформате и энергия активации реакции метанирования CO были близки для всех катализаторов. Это свидетельствовало о том, что присутствие хлора не влияет на метанирование монооксида углерода.

Варьирование метода приготовления, количества наносимого никеля и хлора выявили, что наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO был 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ катализатор, приготовленный методом пропитки CeO₂ водными растворами смеси нитрата и хлорида никеля.

При проведении комплексного исследования кинетики и природы поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии в условиях раздельного метанирования CO и CO₂ было обнаружено, что метанирование CO на Ni/CeO₂ и Ni(Cl)/CeO₂ катализаторах протекает одинаково с участием карбониллов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадии гидрирования адсорбированных атомов C и O до CH₄ и H₂O. Метанирование CO₂ на Ni/CeO₂ катализаторе протекает на поверхности носителя с участием адсорбированных молекул CO₂ в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni. На Ni(Cl)/CeO₂ катализаторе этот маршрут не реализуется, поскольку присутствующий на поверхности носителя хлор ингибирует активацию CO₂. В условиях избирательного метанирования CO в реформате Ni/CeO₂ катализатор (также как и в раздельном метанировании оксидов углерода) активен в метанировании CO и CO₂, и поэтому обладает низкой селективностью по CO. В то же время высокая избирательность в метанировании CO Ni(Cl)/CeO₂ катализатора связана с присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO₂, ингибирует активацию CO₂ на носителе, тем самым замедляя реакцию его метанирования.

Глава 6 Избирательное метанирование СО в реформате на структурированных Cl-содержащих Ni/CeO₂ катализаторах

В этой Главе приведены результаты исследования структурированных катализаторов, состоящих из металлической сетки, на поверхность которой в качестве активного компонента нанесен слой 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂. Проведено исследование их каталитических свойств в лабораторных реакторах и пилотном реакторе избирательного метанирования СО, спроектированного для очистки реформата для питания 3кВт ПОМТЭ. Продемонстрировано, что использование металлосетчатых подложек позволяет формировать каталитические блоки различной геометрической формы. Выполнено исследование физико-химических характеристик структурированного катализатора с нанесенным слоем 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂ и проведено сравнение каталитических свойств с гранулами катализатора аналогичного состава.

Основные результаты, рассмотренные в этой Главе, опубликованы в работах [455–458]

6.1 Испытания структурированного 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализатора в лабораторном реакторе

Структурированный 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализатор представлял собой блок с линейными размерами 25х25х8 мм, состоявший из чередующихся плоских и гофрированных стальных сеток саржевого плетения, на которые был нанесен активный компонент - 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂. Подробное описание процедуры его приготовления приведено в разделе 2.2.2.6 Главы 2. Каталитические свойства структурированного 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализатора испытывали в лабораторном металлическом реакторе (см. Рисунок 2.5 и подробное описание в разделе 2.2.1.2 Главы 2), плоская конструкция которого моделировала элемент каталитической панели пилотного реактора ИзбМет СО (см. Рисунок 2.6).

6.1.1 Стабильность катализатора и влияние температуры на протекание реакции

На Рисунке 6.1 приведены зависимости выходных концентраций СО (а) и СН₄ (б) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ и паров воды на блочном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализаторе как свежеприготовленном, так и после проведения ресурсных испытаний в течение 70 ч. Испытания на стабильность проводили при температуре 275 °С в течение 7 дней по 10 ч с процедурами запуска и останова (см. раздел 2.2.1.3 Главы 2). Видно (Рисунок 6.1), что температурные зависимости выходных концентраций СО и СН₄ для проработавшего 70 ч и исходного 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализаторов были

близки. Свежеприготовленный блочный катализатор обеспечивал снижение концентрации CO ниже 10 ppm в температурном интервале 260-300 °C. При более высоких температурах происходило существенное увеличение концентрации CH₄ за счет увеличения вклада нежелательной побочной реакции метанирования CO₂.

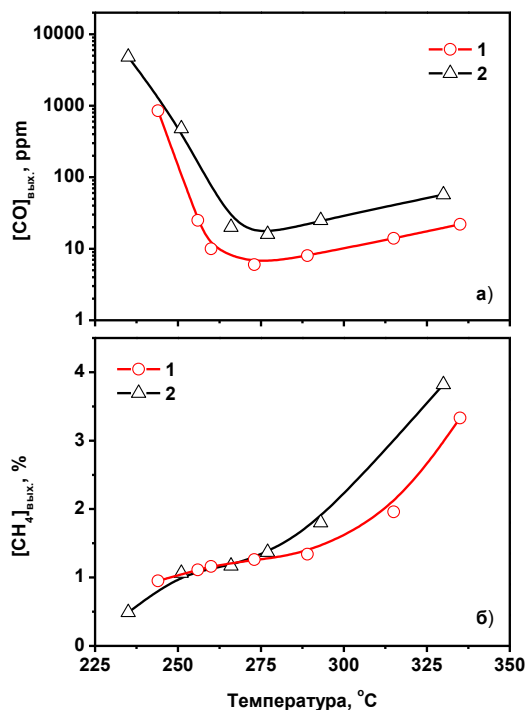


Рисунок 6.1 – Зависимости выходных концентраций CO (а) и CH₄ (б) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/MCH катализаторе: 1 –свежеприготовленный катализатор; 2 – после 70 ч в циклах пуск-останов. Состав исходной газовой смеси (об.%): 1 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 60 H₂, He – баланс. Скорость потока: 25000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

На Рисунке 6.1 видно, что в течение 70 ч работы в ходе многократных циклов пуск-останов снижения активности катализатора по отношению к метанированию CO не происходило – кривая выходной концентрации метана вплоть до 275 °C практически совпадала с аналогичной кривой для свежеприготовленного катализатора. Несколько более высокая выходная концентрация CO при температуре выше 265 °C и более высокая выходная концентрация CH₄ выше 275 °C свидетельствуют о возросшей за 70 ч каталитической активности в реакциях метанирования CO₂ и обратной паровой конверсии CO и об уменьшившейся селективности катализатора в реакции избирательного метанирования CO. Тем не менее, результаты проведенных экспериментов показали возможность снижения концентрации CO в реакторе со структурированным катализатором до 20 ppm в температурном интервале 265 – 290 °C.

6.1.2 Влияние скорости потока реагентов на протекание реакции

На Рисунке 6.2 представлены зависимости выходных концентраций CO (а) и CH₄ (б) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/MCH катализаторе после 70 ч его работы в циклическом режиме пуск-останов при трех различных скоростях потока: 4000, 14000 и 25000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

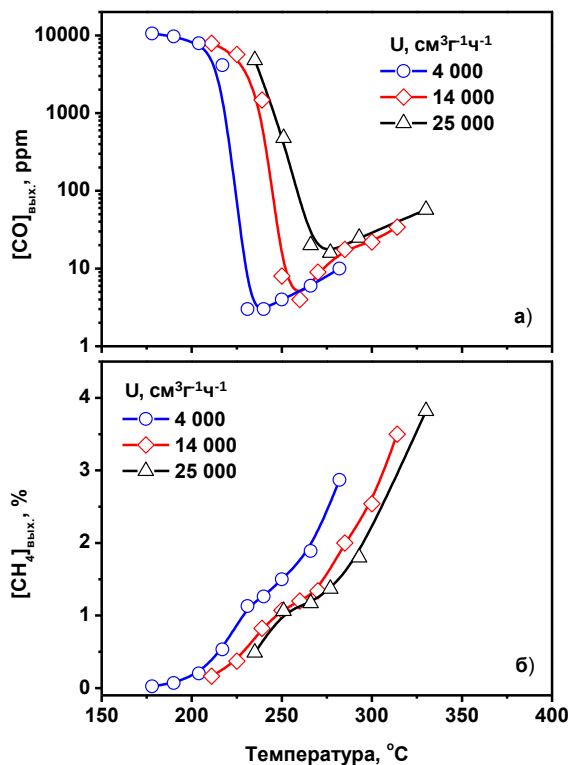


Рисунок 6.2 – Зависимости выходных концентраций CO (а) и CH₄ (б) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на блочном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/MCH катализаторе после 70 ч его работы в циклическом режиме пуск-останов при различной скорости потока реакционной смеси. Состав исходной газовой смеси: 1 об. % CO, 20 об. % CO₂, 10 об. % H₂O, 60 об. % H₂, He – баланс. Скорость потока: 4000, 14000 и 25000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

Видно, что снижение скорости потока с 25000 до 14000 и далее до 4000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹ приводило к сдвигу выходных концентраций CO и CH₄ в область более низких температур и увеличению глубины очистки от CO. Так, при 14000 и 4000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹ снижение концентрации CO ниже 10 ppm при сохранении селективности выше 50% (выходная концентрация метана не превышала 2 об.%) достигалось в температурных интервалах 250-275 и 230-270 °С, соответственно. Минимальная концентрация CO составила 4 ppm при 260 °С и 3 ppm при 230 °С для 14000 и 4000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹, соответственно.

Несмотря на небольшое уменьшение селективности при проведении экспериментов в реакторе с блочным катализатором по сравнению с гранулированным $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатором (Глава 5), результаты лабораторных экспериментов с применением металlosетчатого носителя подтвердили возможность проведения глубокой очистки водородсодержащей газовой смеси от монооксида углерода с 1 об.% до уровня менее 10 ppm в приемлемом температурном интервале. Полученные данные были использованы при разработке и проектировании пилотного реактора избирательного метанирования CO в реформате.

6.2 Испытания структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{MCH}$ катализатора в пилотном реакторе

Пилотный реактор ИзбМет CO, интегрированный с поточным теплообменником, содержал чередующиеся друг с другом 5 каталитических и 6 теплообменных панелей. По аналогии с лабораторным металлическим реактором, результаты испытания которого обсуждались в предыдущем разделе данной Главы, каждая каталитическая панель содержала чередующиеся друг с другом 5 плоских и 4 гофрированных пластины $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{MCH}$ катализатора. Детальное описание пилотного реактора ИзбМет CO со структурированным катализатором и условия проведения его испытаний приведены в разделах 2.2.1.2-2.2.1.4 Главы 2.

На Рисунке 6.3 показаны основные этапы запуска и испытаний пилотного реактора ИзбМет CO в составе топливного процессора. Подавая в теплообменные щели воздух, разогретый до 375 °C, выполняли прогрев реактора (область А) до температуры не ниже 200 °C (согласно показаниям термопар T2, T3 и T4), после чего производили пуск реакционной смеси при скорости потока 2,3 м³/ч. В течение последующих 6 ч (области В-Е) осуществляли отработку рабочих режимов реактора путем варьирования температуры теплоносителя, температуры и скорости потока реакционной смеси на входе в реактор.

Выполнявшиеся при проведении эксперимента изменения скоростей потоков CH_4 и H_2O , подаваемых на вход реактора паровой конверсии метана, и соответствующая (рассчитанная на основании предположения, что конверсия метана достигала равновесного значения) скорость потока реформата, поступавшего на вход в реактор ИзбМет CO, представлены на Рисунке 6.3а. Температура внутри реактора ИзбМет CO, измеряемая термопарами T2, T3 и T4, температура реформата на входе (T1) и на выходе (T2) реактора, а также температура теплоносителя на входе в реактор (T6), измерявшиеся в течение проведения эксперимента, представлены на Рисунке 6.3б,в. Результаты анализа состава реакционной смеси на входе и выходе из реактора ИзбМет CO представлены в Таблице 6.1.

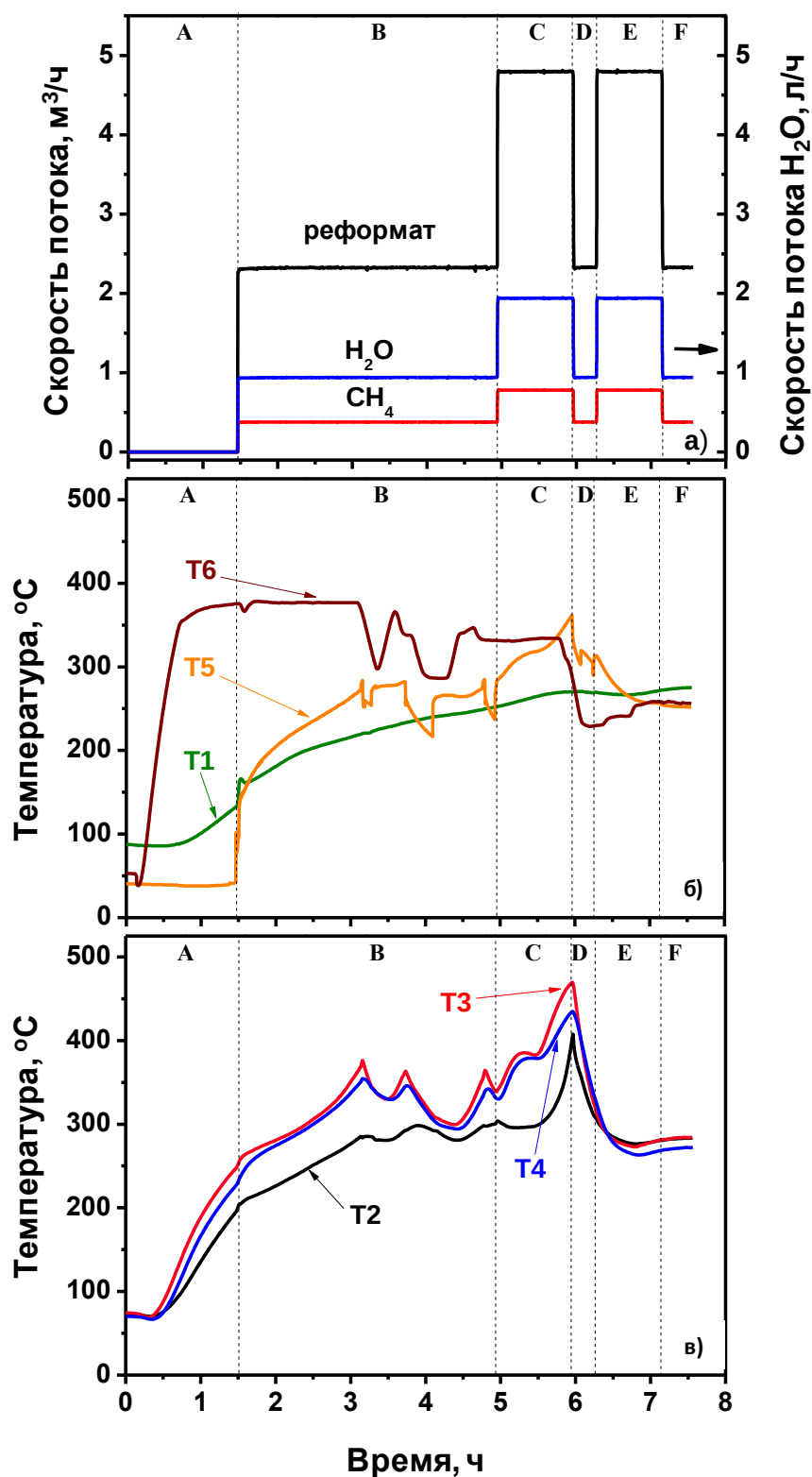


Рисунок 6.3 – Скорости потоков CH_4 , H_2O и реформата (а), входная ($T1$) и выходная ($T5$) температуры реформата, входная ($T6$) температура теплоносителя (б), и температуры ($T2$, $T3$, и $T4$) внутри реактора ИзбМет СО (в) в зависимости от времени. Области (А-В) – режимы проведения испытаний при постоянных скоростях подачи CH_4 и H_2O в реактор паровой конверсии метана.

Таблица 6.1 – Температуры реформата на входе (Т1) и выходе (Т5) из реактора ИзбМет СО, температуры (Т2, Т3 и Т4) внутри реактора ИзбМет СО, температура (Т6) теплоносителя на входе в реактор ИзбМет СО, и соответствующий состав реформата на входе и выходе и реактора ИзбМет СО при проведении исследования каталитических свойств структурированного 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/МСН катализатора в реакции избирательного метанирования монооксида углерода в реформате.

Время, ч	Скорость подачи реформата*, м ³ ч ⁻¹	Т1, °С	Т2, °С	Т3, °С	Т4, °С	Т5, °С	Т6, °С	[CO]**, ppm		[CH ₄]**, об.%		[CO ₂]**, об.%		[H ₂]**, об.%	
								ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД	ВХОД	ВЫХОД
2,33	2,33	197	242	295	290	226	377	3700		0,77		20,4		75,6	
2,71	2,33	208	261	320	314	246	377		65		0,94		21,5		77,5
3,52	2,33	228	281	331	329	278	349		25		0,93		22,0		77,1
3,72	2,33	233	291	360	343	282	339		32		1,08		22,1		76,8
4,56	2,33	245	285	315	302	265	343		81		0,99		21,9		76,9
4,73	2,33	248	296	349	329	273	334		64		1,30		22,0		76,7
4,97	4,80	253	304	343	330	284	331		139		2,12		21,7		76,2
5,16	4,80	257	296	376	363	304	331		96		4,22		21,3		74,5
5,37	4,80	262	297	385	379	316	333		117		6,49		20,8		72,7
5,67	4,80	268	313	422	394	327	334		149		3,13		21,5		75,4
5,88	4,80	270	364	462	426	351	310	6450		1,31		20,4		77,6	
6,33	4,80	269	299	302	309	307	230	6484		1,25		21,9		76,2	
6,55	4,80	267	282	280	274	277	241		76		1,80		24,3		73,9
6,8	4,80	267	276	273	263	261	253		97		1,66		24,4		74,0
7,05	4,80	271	279	280	267	257	259		119		1,68		24,5		73,8
7,25	2,33	273	282	283	270	253	259		19		1,09		24,6		74,3
7,48	2,33	275	283	284	272	252	256		32		1,12		24,7		74,2

* рассчитанная на основании предположения, что конверсия метана достигала равновесного значения.

**состав на сухой газ.

Как видно из Рисунка 6.3, в течение первых 1,5 ч перед пуском реакционной смеси (область А), когда производили прогрев реактора теплоносителем, нагретым до 370 °С, внутри реактора температуры T2, T3, T4 возросли до 200, 250, и 240 °С, соответственно. Так как термопара, измеряющая температуру входящего реформата T1, была закреплена в непосредственной близости от реактора ИзбМет СО, то за счет теплового излучения наблюдали рост температуры T1 до 130 °С. В течение 1,5 ч был произведен также предварительный нагрев реактора паровой конверсии метана и реактора паровой конверсии СО до температуры, необходимой для запуска топливного процессора.

После подачи метана и воды (область В) со скоростью 0,38 м³/ч и 0,94 л/ч, соответственно, продолжился рост температуры T1 реформата на входе в реактор, температур T2, T3 и T4 внутри реактора ИзбМет СО, и наблюдался резкий рост температуры T5 реформата на выходе из реактора. Температуру входящего воздуха T6 = 370 °С поддерживали постоянной до времени 3,2 ч от начала эксперимента.

Как видно из Таблицы 6.1, отбор пробы перед реактором ИзбМет СО, сделанный в момент времени 2,3 ч, показал, что концентрация СО и СН₄ составляет 0,37 и 0,77 об.%, соответственно. Это означает, что реактор паровой конверсии метана обеспечивал близкую к равновесной конверсию метана в синтез-газ, в то время как реактор паровой конверсии СО позволял получать реформат с низкой концентрацией монооксида углерода. Мониторинг состава реформата на входе в реактор ИзбМет СО, осуществлявшийся в ходе эксперимента, не выявил значительных отклонений концентраций СО и СН₄ от этих значений. Концентрации СО и СН₄ на выходе из реактора ИзбМет СО в момент времени 3,03 ч составили 65 ppm и 0,93 об.%, соответственно. Исходя из значений их входных концентраций, это означает, что структурированный 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/MCH катализатор обеспечивал избирательное метанирование СО без протекания побочной реакции метанирования СО₂. Достаточно высокая концентрация монооксида углерода на выходе из реактора могла быть следствием неоптимального температурного профиля по длине реактора, особенностями геометрии реактора и неравномерным распределением потока реформата по всем каталитическим каналам реактора, а также недостаточно равномерным распределением структурированного катализатора и пристеночным эффектам, что могло приводить к «проскоку» реакционной смеси.

Для определения особенностей управления температурой каталитического блока в реакторе ИзбМет СО с целью предотвращения его перегрева при проведении эксперимента в интервале с 3,2 до 4,9 ч выполняли снижение и подъем температуры теплоносителя, подаваемого в интегрированный теплообменник. Как видно из Рисунка 6.3 б,в, практически

синхронно с этими изменениями происходило снижение или повышение температуры катализатора и реформата на выходе из реактора.

Концентрация CO на выходе из реактора в этих экспериментах изменялась в интервале 25-80 ppm, в то время как концентрация метана не превышала 1,3 об.%, указывая на высокую селективность процесса избирательного метанирования монооксида углерода.

Еще один ряд экспериментальных исследований основывался на изменении количества подаваемого метана и воды в реактор паровой конверсии метана и, соответственно, изменению скорости подачи реформата на вход в реактор ИзбМет CO (области C-F на Рисунке 6.3). Увеличение потока в ~2 раза приводило к выделению большого количества тепла в результате протекания реакции ИзбМет CO, что при постоянной температуре теплоносителя на входе в реактор $T_6 = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$ привело к быстрому перегреву катализатора выше оптимальной рабочей температуры. Температуры катализатора T_2 , T_3 и T_4 достигли 400, 425, 470 $^{\circ}\text{C}$, в то время как температура реформата на выходе T_5 достигла 350 $^{\circ}\text{C}$.

Это, в свою очередь, сказалось на количестве монооксида углерода и метана на выходе из реактора, концентрация которых возросла до ~100-150 ppm и 3-6,5 об.%, соответственно. Согласно данным, приведенным в Таблице 6.1, концентрации CO и CH_4 на входе в реактор при таком потоке реформата были равны ~0,6 и ~1,28 об.%, соответственно.

Для быстрого снижения температуры катализатора и предотвращения неконтролируемого саморазогрева была снижена температура теплоносителя T_6 до 230 $^{\circ}\text{C}$. Кроме этого, была в 2 раза снижена скорость потока реформата, поступающего в реактор. Это позволило за ~0,5 ч снизить температуру внутри реактора и температуру потока газа на выходе из реактора до ~300 $^{\circ}\text{C}$, после чего скорость подачи метана и воды в реактор паровой конверсии метана и, соответственно, скорость реформата, были увеличены до прежних значений. При этом температуру T_6 подаваемого в теплообменные каналы воздуха увеличили только до 250 $^{\circ}\text{C}$. Как видно из таблицы, концентрация CO на выходе из реактора ИзбМет CO изменялась в интервале ~75-120 ppm, в то время как количество метана (1,65-1,8 об. %) указывало на протекание только реакции метанирования монооксида углерода. Побочная реакция метанирования CO_2 практически не протекала. Двукратное уменьшение скорости потока реформата позволило снизить концентрацию CO ниже уровня 20 ppm при селективном протекании реакции. Это находится в хорошем согласии с экспериментами, проведенным с лабораторным реакторе (см. раздел 6.1.2 данной Главы). Более высокие значения выходной концентрации CO могут быть следствием нескольких факторов: в первую очередь недостаточно оптимальным профилем температуры в реакторе, влиянием тепло и массопереноса, неоптимальной геометрией реактора. Тем не менее, проведенные эксперименты полностью подтвердили высокую каталитическую активность и селективность Cl-содержащего Ni/CeO₂ катализатора в

избирательном метанировании СО в реформате, а также продемонстрировали возможность масштабирования этого процесса от лабораторного уровня до размеров устройств, рассчитанных на коммерчески востребованную производительность.

Однако были обнаружены и недостатки: в ходе транспортировки и сопутствующих этому вибрациях, толчках и ударах было выявлено незначительное осыпание нанесенного каталитического слоя, что говорит о недостаточной механической прочности. В связи с этим, подходы по нанесению каталитически активного покрытия были доработаны, что позволило улучшить эксплуатационные характеристики структурированного катализатора. Описание проведенных работ приведено далее в следующем разделе.

6.3 Композитный структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор

С целью улучшить эксплуатационные характеристики структурированного катализатора, был предложен новый усовершенствованный способ получения покрытия из $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, который включал дополнительную промежуточную стадию выращивания оксида алюминия на поверхности металлической сетки из нержавеющей фехральной (FeCrAl) стали. Новая процедура (детальное описание методики приготовления приведено в разделе 2.2.2.6 Главы 2) позволяла изготавливать структурированные катализаторы, состоящие из активного компонента $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, нанесенного на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ сетку. Специально проведенные исследования показали, что после воздействия ультразвука в течение 30 мин на помещенные в воду структурированные катализаторы относительное изменение массы образцов составило 0,04%. Это значительно меньше, чем наблюдали ранее в ряде работ, посвященных исследованиям каталитических покрытий, нанесенных на фехральевую подложку [459, 460]. Как будет показано далее, физико-химические характеристики активного компонента, а также эффективность приготовленного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора в реакции избирательного метанирования СО реформате были близки к характеристикам аналогичного по составу гранулированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора, детали исследования которого были описаны в Главе 5.

6.3.1 Физико-химические характеристики

6.3.1.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

На Рисунке 6.4 показаны дифрактограммы $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализаторов после проведения реакции ИзбМет СО, а также образцов FeCrAl (исходная фехральевая проволоочная сетка) и FCA (сетка с нанесенным покрытием $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Наиболее интенсивный дифракционный

пик ($2\theta = 44,5^\circ$) на рентгенограмме FeCrAl соответствовал твердому раствору FeCr, ряд менее интенсивных пиков соответствовал смешанной фазе оксида железа и хрома $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ и фазе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (на Рисунке 6.4 не отмечены), который образовался на поверхности металла в результате предварительного прокаливания металлической подложки при 900°C в соответствии с использованной методикой нанесения покрытия [358, 359]. На дифрактограмме образца FCA наряду с пиками твердого раствора FeCr наблюдалось несколько пиков, соответствующих $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенного на FeCrAl в качестве промежуточного слоя. Дифрактограмма $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора содержала дифракционные пики CeO_2 , который состоял из нанокристаллических частиц (размер области когерентного рассеяния $D_{\text{CeO}_2} \sim 13 \text{ nm}$) с параметром элементарной ячейки $5,413 \text{ \AA}$. Катализатор также содержал фазу CeOCl . Размеры частиц CeOCl не были рассчитаны из-за низкой интенсивности пиков. Образование фазы CeOCl в катализаторе $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ согласуется с нашими предыдущими результатами, полученными на гранулах $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (см. Глава 5). Помимо CeO_2 и CeOCl , в обоих катализаторах наблюдалась металлическая фаза Ni. Как видно из Рисунка 6.4, наиболее интенсивный пик Ni ($2\theta = 44,5^\circ$) накладывался на пик FeCr, поэтому размер ОКР частиц никеля ($D_{\text{Ni}} > 100 \text{ nm}$) оценивали по пику с $2\theta = 52,5^\circ$. Отсутствие пиков $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на дифрактограммах катализаторов можно объяснить полным покрытием оксида алюминия слоем оксида церия, что подтверждается результатами РЭМ, представленными ниже в разделе 6.3.1.3 данной Главы.

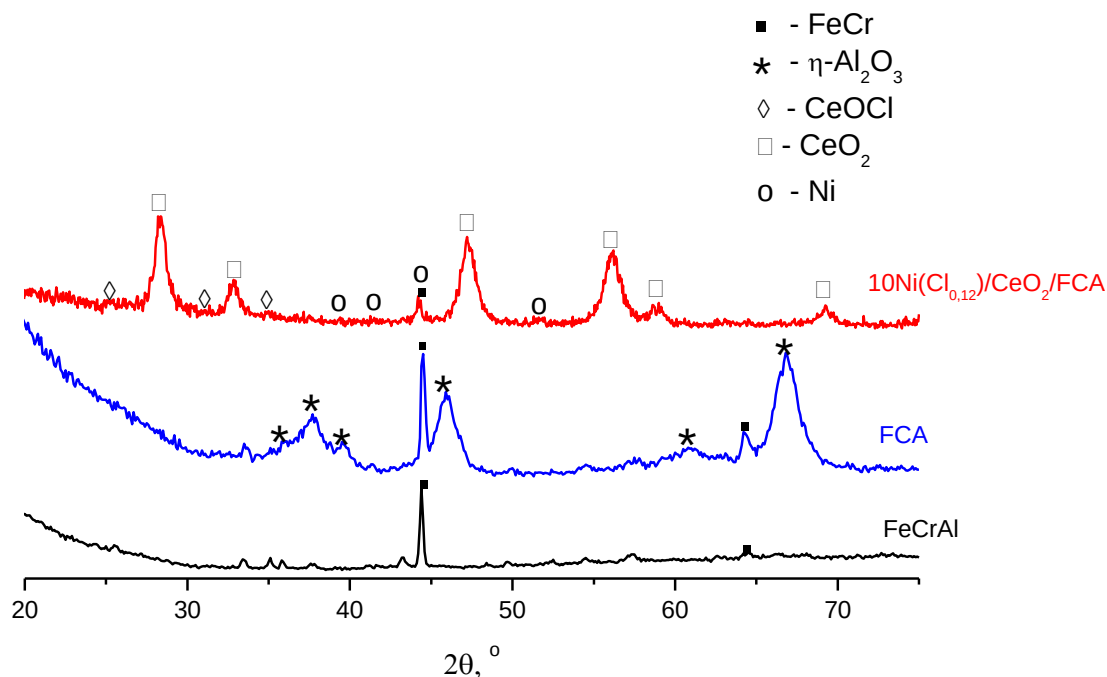


Рисунок 6.4 – РФА дифрактограммы исходной фехральной проволоочной сетки (FeCrAl), фехральной сетки с нанесенным покрытием $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (FCA) и $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора после проведения реакции ИзбМет CO.

6.3.1.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и рентгеновский микроанализ (EDX)

Изображения ПЭМ $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора после реакции представлены на Рисунке 6.5. Согласно данным EDX, оба катализатора содержали Ni, Ce, Cl, Al вместе с небольшим количеством Fe и Cr. Наиболее вероятно, что железо и хром попали в образцы для проведения анализа ПЭМ во время пробоподготовки при соскабливании слоя катализатора с FeCrAl проволоки. На Рисунке 6.5 видно, что размер частиц CeO_2 составлял ~ 10 нм. Наблюдаемое межплоскостное расстояние $d = 3,17 \text{ \AA}$ соответствовало плоскостям $\{111\}$ оксида церия (PCPDF # 34-0394). Частицы CeOCl были идентифицированы по наличию межплоскостного расстояния $6,68 \text{ \AA}$, которое характерно для плоскости $\{001\}$ (PCPDF # 74-2033, 52-1843). Из-за высокого контраста оксида церия наблюдение дисперсных частиц Ni или NiO на его поверхности было затруднено.

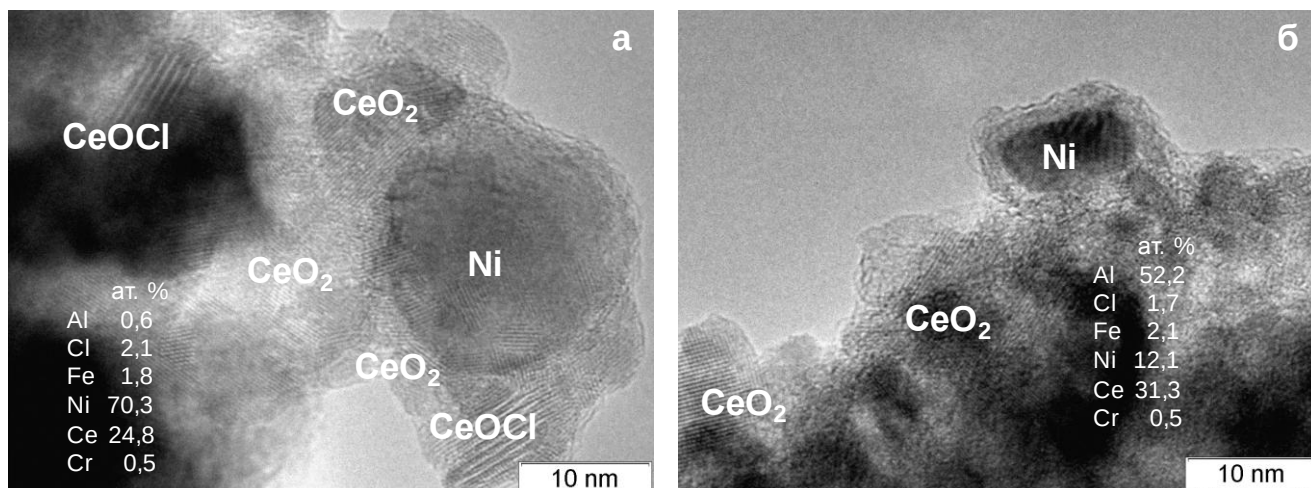


Рисунок 6.5 – Изображения ПЭМ и данные EDX катализаторов $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ после проведения реакции ИзбМет CO.

При проведении анализа межплоскостных расстояний в выбранных областях в совокупности с химическим микроанализом EDX было обнаружено, что агломераты церия в обоих катализаторах содержали мелкие частицы оксида никеля (межплоскостное расстояние $d = 2,46 \text{ \AA}$, соответствующее плоскостям $\{111\}$ в NiO, PCPDF # 47-1049). Размер этих частиц составлял примерно 2-10 нм. Эти небольшие частицы оксида никеля, распределенные по поверхности оксида церия, не детектировались методом РФА из-за низкого содержания никеля в структурированных катализаторах. На ПЭМ изображениях $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора (Рисунок 6.5) видны только большие частицы Ni размером ~ 10 -20 нм с межплоскостным расстоянием $2,04 \text{ \AA}$, что характерно для плоскости $\{111\}$ металлического никеля (PCPDF №04-0850). Также видно, что частицы Ni покрыты тонким слоем оксида никеля,

который образовался после перемещения катализатора из реакционной среды на воздух. Неполное окисление затронуло только внешнюю поверхность частиц никеля, приведя к образованию структуры «ядро-оболочка». Толщина пленки оксида никеля была меньше, чем общий размер частиц Ni. Этот факт объясняет отсутствие пиков оксида никеля на дифрактограмме структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора (Рисунок 6.4). Полученные результаты согласуются с исследованиями, посвященными изучению гранул $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов (см. Главу 5). В этих катализаторах в присутствии хлора также наблюдалось образование частиц CeOCl . Увеличение количества хлора в катализаторах приводило к увеличению содержания фазы CeOCl и росту размера нанесенных частиц никеля. Следует отметить, что согласно данным EDX (Рисунок 6.5) разные части поверхности в катализаторе $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ неизменно содержали Al, Ce, Ni и Cl. Однако распределение этих элементов на наноуровне не было равномерным. В первую очередь это связано со структурой катализатора, которая более подробно рассмотрена в следующем разделе.

6.3.1.3 Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

На Рисунке 6.6 представлены РЭМ-изображения FeCrAl сетки со слоем $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и поверхность $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора. Видно (Рисунок 6.6а-г), что слой $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоял из игольчатых или столбчатых кристаллов. Их толщина составляла около 5-10 мкм, длина - 30-50 мкм, что подтверждается изображением сечения одной проволоки (Рисунок 6.6г). Поверхность фехральной проволоочной сетки была равномерно покрыта слоем оксида алюминия. На Рисунках 6.6д-и представлены изображения структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора. Видно, что микроструктура его поверхности существенно различалась по сравнению со слоем $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Рисунок 6.6а-г) и представляла собой сплошной слой толщиной ~90 мкм (Рисунок 6.6и).

Анализ нескольких областей с размерами 100 x 100 мкм методом EDX показал, что поверхностный слой $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ (Рисунок 6.6д) содержал Ni, Ce, O, Cl и Al. Их количество во всех областях образца было одинаковым. Это указывает на равномерное распределение на микромасштабе частиц никеля, оксида церия и хлора по слою $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенному на FeCrAl проволоку. Содержание никеля в $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализаторе, определенное методом EDX, было близко к расчетному количеству в соответствии с методикой приготовления.

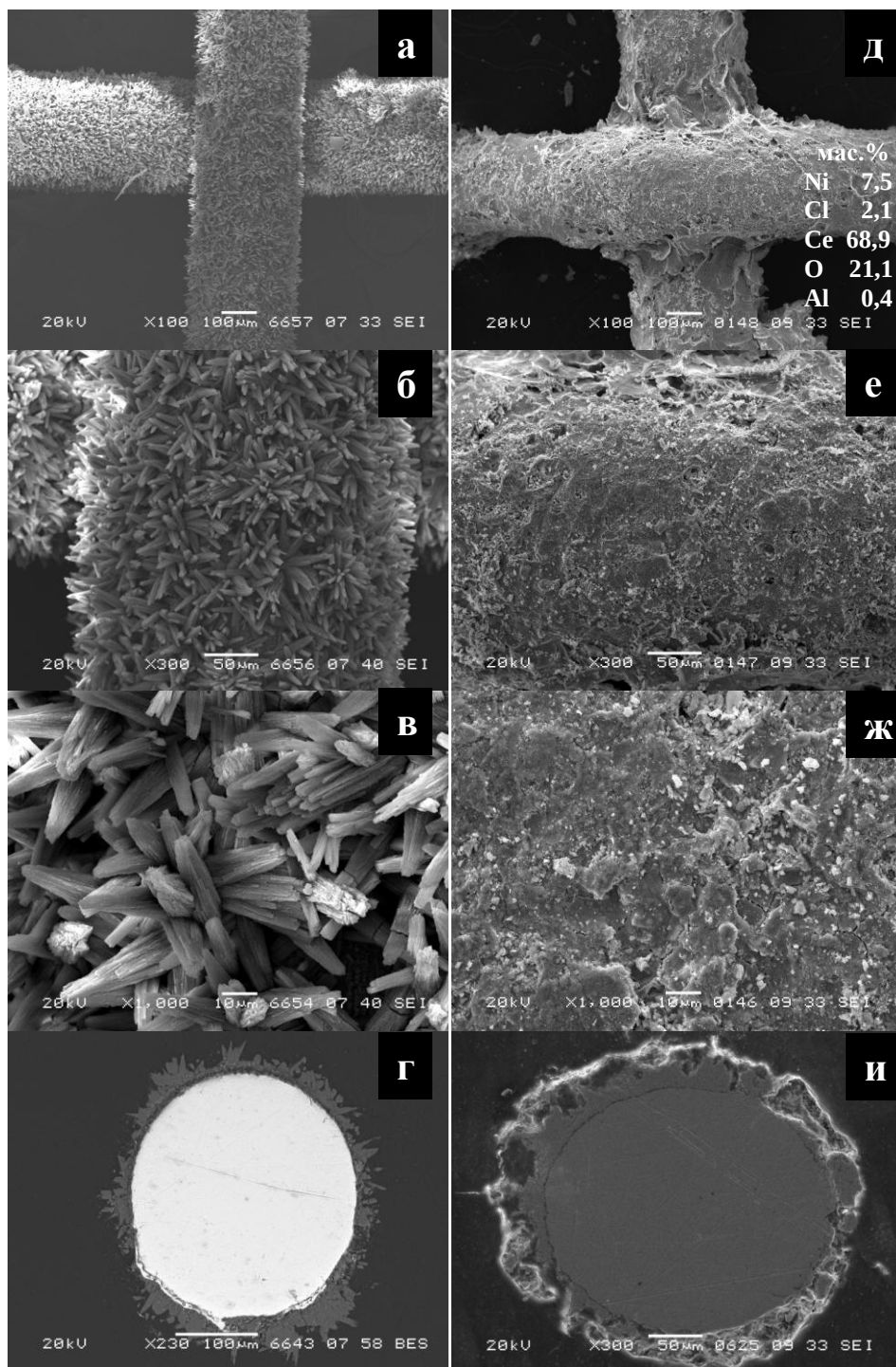


Рисунок 6.6 – Изображения РЭМ поверхности и поперечного сечения FeCrAl сетки со слоем $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (а-г), $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ (д-и) катализатора и данные EDX анализа (д).

6.3.1.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Перед регистрацией фотоэлектронных спектров образец нагревали до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ в среде водорода в течение 2 ч в камере подготовки образцов. В соответствии с этим, мы полагали, что состояние поверхности образца при съемке РФЭ спектров соответствовало состоянию

10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализатора при проведении реакции избирательного метанирования СО в реформате. На Рисунке 6.7 представлен обзорный РФЭ спектр, демонстрирующий присутствие в составе 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA образца таких элементов как С, О, Ni, Ce, Cl и Al (регион Al2p не обозначен). Спектральные линии Ta4f и Ta4d относились к танталовой фольге, на которой был закреплен катализатор (см. Рисунок 2.8, приведенный в разделе 2.3 Главы 2).

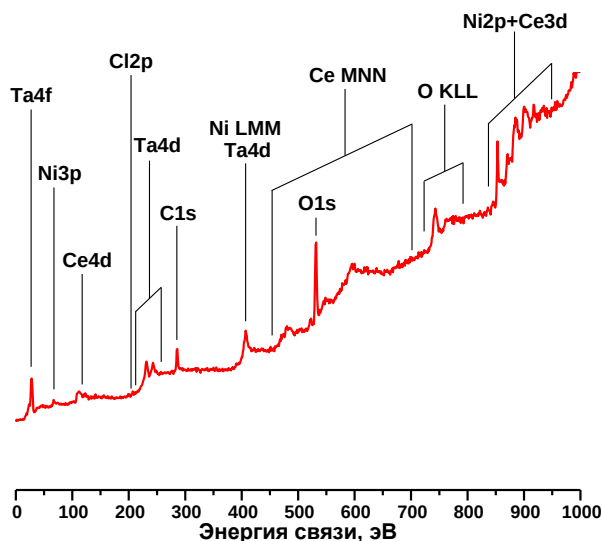


Рисунок 6.7 – Обзорный РФЭ спектр 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализатора после проведения реакции ИзбМет СО.

В Таблице 6.2 представлены соответствующие количественные данные в виде атомных соотношений элементов (Ni, Cl, Al) и церия (Э/Ce). Концентрации элементов не определяли, так как танталовая фольга давала вклад в C1s и O1s сигналы. На Рисунке 6.8а представлены Ce3d спектры, разложенные на компоненты, соответствующие состояниям Ce³⁺ и Ce⁴⁺. На Рисунке 6.8б представлен спектр Ni2p, характеризующий состояние никеля на поверхности катализатора в восстановительных условиях реакции избирательного метанирования СО. Положение пика Ni2p_{3/2} вблизи 852,5 эВ, форма линии и характерные шэйк-ап сателлиты указывали на преимущественно металлический характер никеля на поверхности образца 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA [363, 461, 462]. Это отличается от результатов, полученных ранее для yNi(Cl_x)CeO₂ катализаторов, где по данным РФЭС наблюдали присутствие заметных количеств окисленного никеля. Отметим, что анализ этих катализаторов, испытанных в реакции ИзбМет СО, проходил после контакта с воздухом без предобработки в водороде (см. разделы 5.2.4.4 и 5.2.5.1 Главы 5). Для более детального анализа была проведена нормировка интенсивности спектров по пику Ni2p_{3/2} в сопоставлении с соответствующим спектром для массивной никелевой фольги (Рисунок 6.8в). Спектры Ni2p для образца 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA и Ni фольги практически совпадали, подтверждая металлический характер никеля на поверхности 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA после взаимодействия с водородом.

Таблица 6.2 – Атомные соотношения элементов на поверхности согласно данным РФЭС.

Катализатор	Атомное отношение			
	Ni/Ce	Cl/Ce	Al/Ce	Ce ³⁺ /Ce
10Ni(Cl _{0,12})/CeO ₂ /FCA	0,98	0,09	0,19	0,43

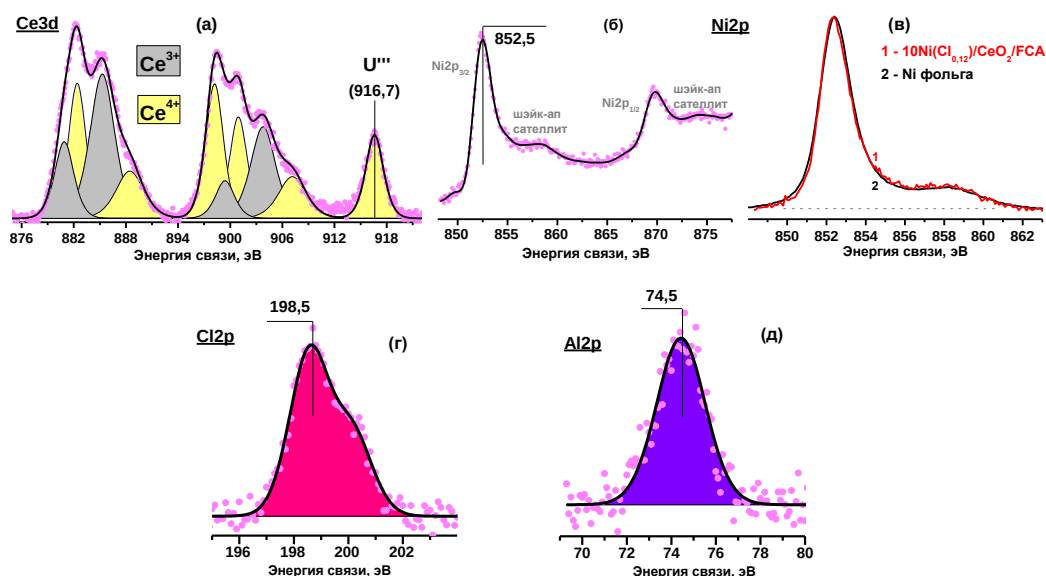


Рисунок 6.8 – РФЭ спектры Ce3d (а), Ni2p (б,в), Cl2p (г) и Al2p (д) для 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализатора после проведения реакции ИзбМет СО. В качестве образца сравнения использовали никелевую фольгу (в), очищенную с помощью нагрева в вакууме (300°C) и бомбардировкой ионами аргона.

На Рисунке 6.8 г,д представлены РФЭ спектры Cl2p и Al2p. Спектр Cl2p был описан одной дублетной компонентой ($\Delta E \sim 1,6$ эВ, [363, 463]) со значением $E_{\text{св}}$ (Cl2p_{3/2}), близким к $\sim 198,5$ эВ. Это соответствовало ионному состоянию хлора [363, 463]. РФЭ спектр Al2p представлял собой состояние из пика со значением $E_{\text{св}}$ (Al2p) $\sim 74,5$ эВ, что соответствовало катиону Al³⁺ в составе Al₂O₃ [363, 463].

Таким образом, структурированный катализатор является композитным, где промежуточный слой, состоящий из игольчатых кристаллов η -Al₂O₃, химически связан с фехральной проволокой. Кристаллы оксида алюминия, пронизывая активное каталитическое покрытие из 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂, значительно усиливали его фиксацию на поверхности металла. С одной стороны, это увеличивало механическую прочность каталитического слоя аналогично армированному волокнистому бетону. С другой стороны, покрытие становилось более гибким. Учитывая разницу в коэффициентах теплового расширения каталитического покрытия и металлической проволоки, эти свойства очень важны. Благодаря гибкости структуры катализатора термоциклирование не вызывало повреждения покрытия.

Результаты, полученные методами РФА, ПЭМ, РЭМ и РФЭС, хорошо согласуются друг с другом и данными, описанными в Главе 5, подтверждая, что структурные свойства активного компонента, нанесенного на проволочную сетку, аналогичны свойствам гранулированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора.

6.3.2 Каталитические свойства

Избирательное метанирование СО проводили при атмосферном давлении в лабораторном реакторе, изготовленном из кварцевой трубки с толщиной стенки ~ 1 мм и внутренним диаметром 8 мм. Экспериментальные условия (см. раздел 2.2 Главы 2), использованные для исследования структурированных и гранулированных катализаторов, были одинаковыми. На Рисунке 6.9 приведены температурные зависимости концентраций СО ($[\text{CO}]_{\text{вых}}$) и CH_4 ($[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$) на выходе из реактора и селективности (S) при протекании реакции избирательного метанирования СО на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализаторе. Видно, что при увеличении температуры реакции концентрация СО на выходе из реактора сначала уменьшалась, достигала минимума, а затем увеличивалась. Концентрация CH_4 на выходе из реактора сначала увеличивалась, достигала плато при 230°C и продолжала далее возрастать при температуре выше 280°C . Селективность была 100% при температуре ниже 210°C , с ростом температуры она уменьшалась и при 300°C достигала 40%. При этом $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор обеспечивал снижение концентрации СО ниже уровня 10 ppm в интервале температур $230\text{--}300^\circ\text{C}$ в реформате, который содержал 20 об.% CO_2 и 10 об. % H_2O .

Для сравнения на Рисунке 6.9 приведены зависимости значений выходных концентраций СО, CH_4 и селективности от температуры для гранул $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора при протекании избирательного метанирования СО. Видно, что несмотря на небольшие различия, каталитические свойства структурированных катализаторов были аналогичны свойствам гранулированного катализатора. Присутствие хлора в катализаторе является ключевым фактором, ответственным за высокую селективность в реакции ИзбМет СО. При температуре ниже 280°C реакция метанирования CO_2 подавлялась для структурированного и гранулированного катализаторов (Рисунок 6.9б), что подтверждалось наличием плато на кривых зависимостей $[\text{CH}_4]_{\text{вых}}$ от температуры. Вклад метанирования CO_2 становился значительным при температуре выше 280°C . Как было показано в Главе 5, частицы CeOCl на поверхности катализаторов $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ ингибируют реакцию метанирования углекислого газа. Это утверждение верно и для структурированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора, обеспечивавшего очистку от СО до уровня ниже 10 ppm в реформате в интервале температур $230\text{--}300^\circ\text{C}$ с приемлемой селективностью.

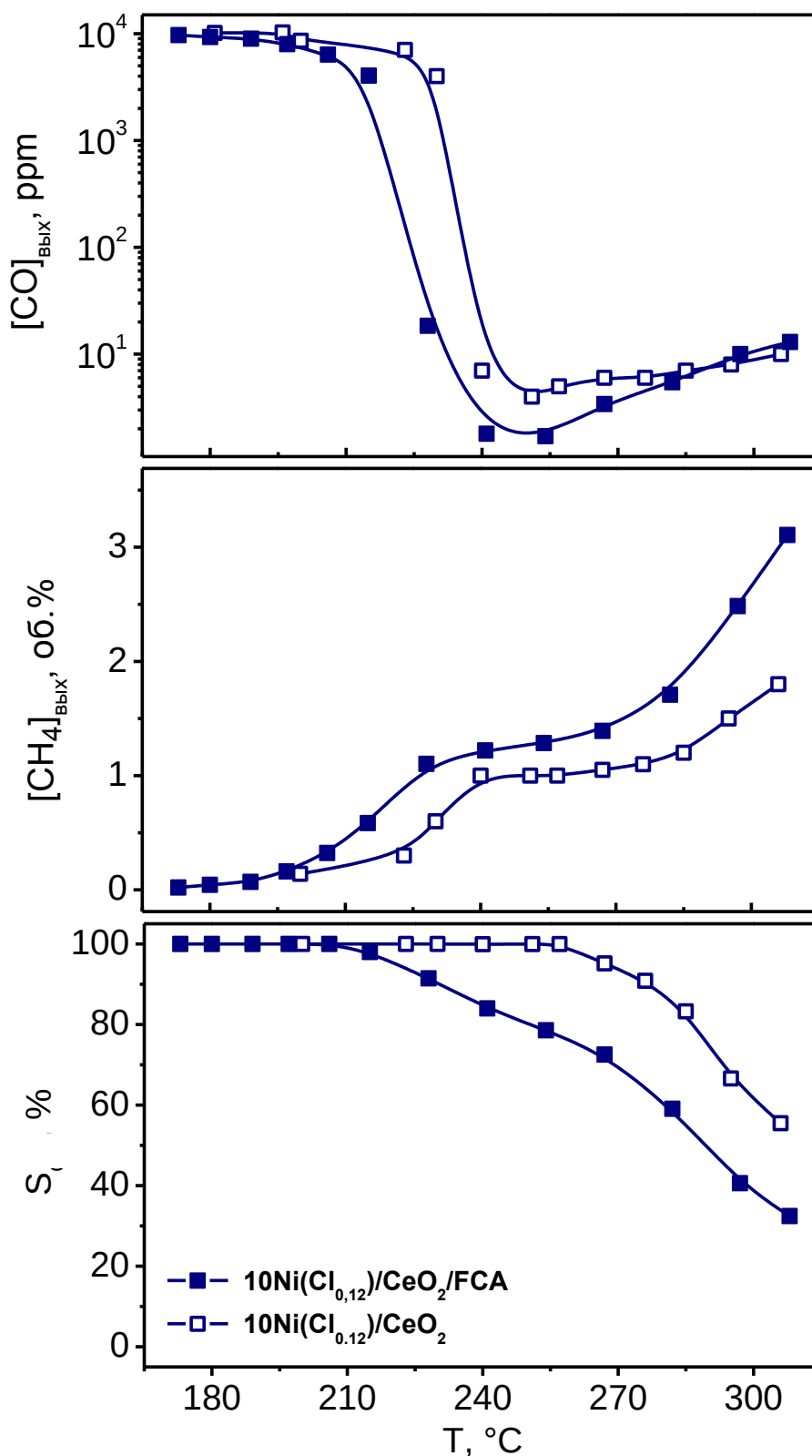


Рисунок 6.9 – Зависимости выходных концентраций CO (а), CH_4 (б) и селективности (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на структурированном $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0.12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ и гранулированном $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0.12})/\text{CeO}_2$ катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об.%: 1 CO, 20 CO_2 , 10 H_2O , 65 H_2 , He–баланс. Скорость потока: $29000 \text{ см}^3_{\text{Гкат}} \cdot \text{ч}^{-1}$

Обратим внимание, что каталитические характеристики катализаторов $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $2\text{Ni}(\text{Cl})/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ были значительно хуже, чем характеристики $2\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ (см. раздел 5.1.2, Главы 5). В случае структурированного $\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора промежуточный слой $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, нанесенный на проволочную сетку, не влиял на активность и селективность катализатора. Никаких повреждений или потерь покрытия не наблюдалось после 100 ч экспериментов, что свидетельствует о достаточно хорошей адгезии активного компонента к фехральной проволоке. Кристаллы оксида алюминия действуют скорее как армирующий промотор для слоя из Cl –содержащего Ni/CeO₂ катализатора.

Для реализации реакции избирательного метанирования CO были предложены [262, 269, 307] структурированные Ru- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на стенки микрореактора. Однако эти катализаторы оказались менее эффективными, чем предложенный в настоящей работе структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор, обеспечивая очистку реформата от CO лишь до уровня ~100 ppm.

В настоящее время широкомасштабное внедрение ПОМТЭ ограничено высокой стоимостью и недостаточно совершенными методами производства, очистки и хранения водорода «на борту». Современные исследования сфокусированы на интеграции в одном устройстве процесса конверсии (получение водорода из углеводородов, спиртов, простых эфиров и т. д.), системы для каталитической очистки реформата от CO и ПОМТЭ [51, 262, 464]. Жидкие органические соединения облегчают хранение и транспортировку и являются очень эффективными источниками водорода. Водород может «храниться» в виде жидкости при давлении и температуре окружающей среды, которая далее «по требованию» подается в устройство для его извлечения в виде газа, питающего батарею ПОМТЭ [8,63].

Одним из часто рассматриваемых жидких источников водорода для ПОМТЭ является муравьиная кислота. Муравьиная кислота является широко используемым соединением, которое производится в промышленном масштабе и может быть легко получено из возобновляемого сырья [465]. Так как это жидкость, то ее применение может быть встроено в существующую инфраструктуру автозаправочных станций с минимальными изменениями [466]. Из емкости для хранения топлива муравьиная кислота подается в каталитический реактор, где разлагается на водород и углекислый газ с небольшим количеством монооксида углерода. Далее, после очистки от CO, водородсодержащая газовая смесь поступает в ПОМТЭ для производства электроэнергии. Обычно реформат, полученный разложением муравьиной кислоты, характеризуется высоким содержанием CO₂ (40-50 об.%), низкой концентрацией CO (30-1000 ppm) и следами H₂O [467, 468]. Таким образом, избирательное метанирование CO может служить довольно хорошим способом удаления CO из такого реформата благодаря высокой селективности и низкому содержанию CO и H₂O в исходной смеси.

Как уже обсуждалось в Главе 1, состав реформата зависит от исходного сырья и способа конверсии. Например, в газовых смесях, получаемых в процессе парциального окисления или паровой конверсии углеводородов с последующей высоко- и низкотемпературной конверсией CO, кроме водорода содержится ~1 об.% CO, ~20 об.% CO₂, ~10 об.% H₂O. Как показано выше в Главе 5 и предыдущих разделах данной Главы, как гранулированный 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂, так и структурированный 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализатор способны очищать такой реформат от CO для использования в ПОМТЭ. Однако производительность катализаторов значительно снижается из-за высокого содержания CO и H₂O в реформате. Как было показано в разделе 5.5.4 Главы 5, CO₂ не влияет на скорость метанирования CO и эффективность удаления CO. Поэтому представлялось разумным рассматривать процесс избирательного метанирования монооксида углерода на 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализаторе в качестве наиболее перспективного метода глубокого удаления CO из водородсодержащих смесей, полученных разложением муравьиной кислоты, ожидая высокой производительности процесса.

Исследования, подтвердившие сделанное предположение, были проведены с использованием нескольких модельных водородсодержащих смесей с низким содержанием CO, высоким содержанием CO₂, в присутствии (смесь 1) и отсутствии H₂O (смеси 2 и 3), об.%:

- 1) 0,25 CO, 20 CO₂, 10 H₂O, 65 H₂, He-баланс;
- 2) 0,25 CO, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс;
- 3) 0,045 CO, 20 CO₂, 65 H₂, He-баланс.

На Рисунке 6.10 представлены температурные зависимости концентрации CO ([CO]_{вых}) и CH₄ ([CH₄]_{вых}) на выходе из реактора и селективности при протекании избирательного метанирования CO на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализаторе в смесях 1 и 2 при различных значениях скоростей потока реакционной смеси (от 29 000 до 83 000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹). Видно, что с повышением температуры концентрация CO снижалась, достигала минимума в оптимальном температурном диапазоне, а затем увеличивалась для всех изученных смесей и реакционных условий. В присутствии воды в реформате кривая выходной концентрации CO сдвигалась в область более высоких температур. Аналогичные результаты были получены и для гранулированного катализатора (см. раздел 5.5.4 Главы 5). В отсутствие воды в реформате при скорости потока реакционной смеси 29 000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹ снижение концентрации CO с 0,25 об.% до уровня ниже 10 ppm происходило уже при 185 °C. С увеличением скорости потока кривые [CO]_{вых} смещались в область более высоких температур. При 55 000 и 83 000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹ снижение [CO]_{вых} < 10 ppm достигалось при температуре выше 200 и 205 °C, соответственно.

В случае очистки реформата с более низким содержанием CO (смесь 3) снижение выходной концентрации CO ниже 10 ppm наблюдали уже при 185 °C и скорости потока реакционной смеси 195 000 см³г_{кат}⁻¹ч⁻¹ (Рисунок 6.11). Полученные результаты доказывают, что

10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализатор является эффективным для глубокого удаления СО из водородсодержащих смесей, полученных разложением муравьиной кислоты, при температурах 180-220 °С, селективности 30-70% и скорости подачи реакционной смеси до 195000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹. Катализатор обеспечивает высокую производительность процесса, низкий перепад давления, равномерное распределение температуры и представляется весьма перспективным для использования в компактном реакторе очистки реформата от СО.

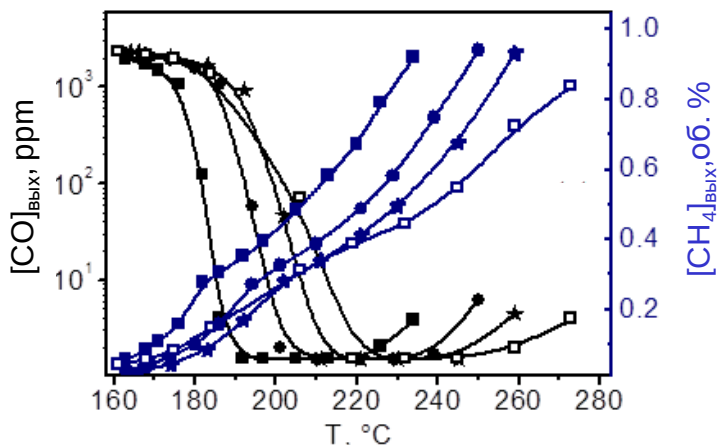


Рисунок 6.10 – Температурные зависимости выходной концентрации СО ([СО]) и СН₄ ([СН₄]_{вых}) при протекании избирательного метанирования СО на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализаторе в реакционных смесях 1 и 2. Состав исходных газовых смесей, об. %: 1) 0,25 СО, 20 СО₂, 10 Н₂О, 65 Н₂, Не-баланс (□); 2) 0,25 СО, 20 СО₂, 65 Н₂, Не-баланс (■, ●, ★). Скорости потока (■/□ – с/без Н₂О) 29 000, (●) 55 000, (★) 83 000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

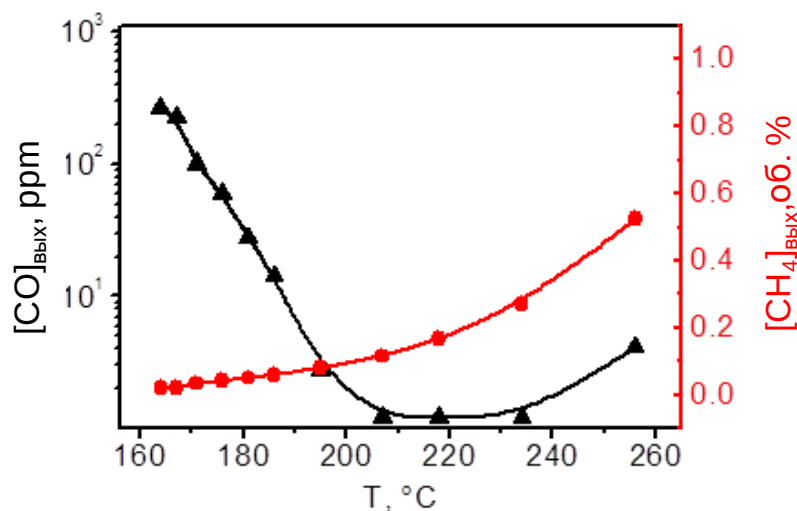


Рисунок 6.11 – Температурные зависимости выходной концентрации СО ([СО]_{вых}) и СН₄ ([СН₄]_{вых}) при протекании избирательного метанирования СО на структурированном 10Ni(Cl_{0,12})/CeO₂/FCA катализаторе в реакционной смеси 3. Состав исходной газовой смеси, об. %: 0,045 СО, 20 СО₂, 65 Н₂, Не-баланс. Скорость потока 195000 см³Г_{кат}⁻¹ч⁻¹.

6.3.3 Стабильность катализатора

Структурированный $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор был стабилен в условиях реакции избирательного метанирования CO в реформате. В качестве примера на Рисунке 6.12 приведены зависимости концентрации CO на выходе из реактора и селективности от времени при протекании реакции на $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализаторе при 250°C . Видно, что в течение первых 13 ч катализатор обеспечивал глубокую очистку реформата от CO ($[\text{CO}]_{\text{вых}} < 10$ ppm) при $S \sim 80\%$. В течение последующих ~ 60 ч катализатор был испытан в различных условиях (варьировалось содержание CO, температура и скорость потока реакционной смеси: условия и результаты проведения этих экспериментов подробно описаны в предыдущем разделе данной Главы). Через 80 ч для проверки стабильности катализатора условия эксперимента были возвращены к первоначальным. Видно, что и через 80 ч катализатор $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ обеспечивал $[\text{CO}]_{\text{вых}} \leq 10$ ppm при $S \sim 80\%$. Это позволяет заключить, что катализатор характеризуется воспроизводимой и стабильной работой в условиях избирательного метанирования CO в реформате при 250°C и скорости потока $29\,000\text{ см}^3\text{Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$.

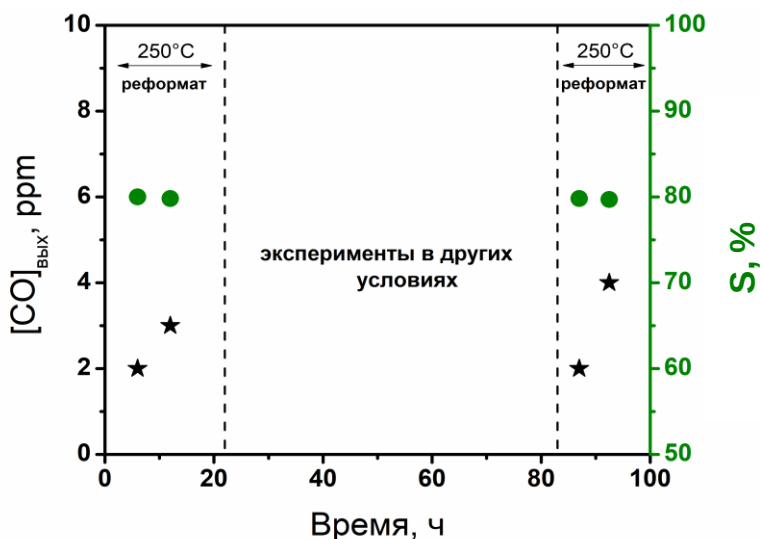


Рисунок 6.12 – Зависимости концентрации CO (★) на выходе из реактора и селективности (●) от времени при протекании реакции избирательного метанирования CO на катализаторе $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ при 250°C . Состав исходной газовой смеси с 0 по 21 и с 81 по 100 ч, об. %: 1 CO, 10 H_2O , 20 CO_2 , 65 H_2 , He-баланс. Скорость потока: $29000\text{ см}^3\text{Г}_{\text{кат}}^{-1}\text{ч}^{-1}$.

Постепенное снижение селективности реакции избирательного метанирования CO при высоких рабочих температурах было продемонстрировано для Cl-содержащих катализаторов Ni/ZrO_2 [297], Ni/TiO_2 [444] и Ni/CeO_2 [302, 303]. Это было связано с удалением Cl с поверхности катализатора во время протекания реакции. Для Cl-содержащего Ni/CeO_2 существенная потеря хлора наблюдалась при температурах выше 250°C , а при $220\text{--}230^\circ\text{C}$ процесс шел медленно [303]. Однако, как видно из Рисунка 6.12, для $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$

катализатора какого-либо существенного снижения селективности с течением времени не наблюдалось. Возможно, это связано с процедурой приготовления катализатора: для разложения предшественников Ni использовали восстановительную обработку без проведения промежуточного процесса прокаливания на воздухе (см. Главу 2, Раздел 2.2.2.6). Такой подход способствовал восстановлению поверхности CeO_2 и закреплению Cl в виде частиц CeOCl , которые стабильны в восстановительных условиях [433]. Наиболее вероятно, хлор в слабосвязанном состоянии удалялся с поверхности носителя уже во время активации катализатора при $400\text{ }^\circ\text{C}$ перед началом экспериментов. Дальнейшее удаление хлора может протекать очень медленно, и этот эффект был незаметен в масштабе нескольких десятков часов.

6.3.4 Оценка удельных характеристик структурированного катализатора для очистки реформата от CO с целью его использования для питания топливных элементов

В разделе 6.3.2 этой Главы было показано, что простая процедура приготовления структурированных $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализаторов позволяет воспроизвести каталитические свойства гранулированных $\text{yNi}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ катализаторов. Структурированный катализатор обеспечивал снижение концентрации CO до уровня менее 10 ppm при высокой селективности ($S > 70\%$) в широком температурном интервале.

Использование металлической FeCrAl сетки в качестве структурного носителя (блока) для активного компонента позволяет изготавливать $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатор для глубокой очистки реформата от CO (Рисунок 6.13).

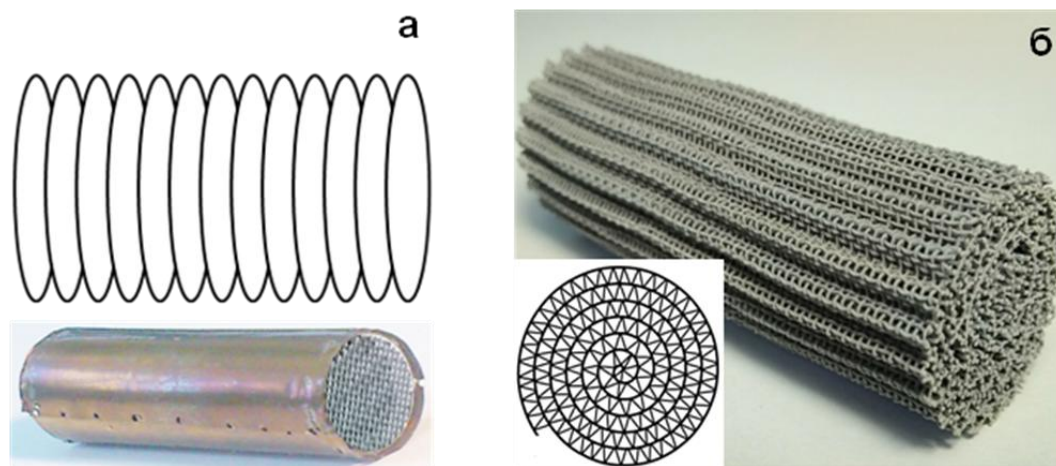


Рисунок 6.13 – Изображение микроканального каталитического блока из металлической сетки сэндвич-типа (а) и спирального блока из гофрированной металлической сетки (б).

Для ПОМТЭ мощностью до ~ 100 Вт целесообразно использовать блочные катализаторы сэндвич-типа (интегральная плотность $\sim 2\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). В данном случае диски $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора укладываются друг на друга и помещаются в кожух из металлической фольги

(Рисунок 6.13а), что обеспечивает компактность реактора. Согласно проведенным оценкам, такой блок со структурированным $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатором со следующими параметрами: объем $\sim 25 \text{ см}^3$, масса $\sim 50 \text{ г}$, и массой активного компонента $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 \sim 5 \text{ г}$, способен обеспечить очистку реформата от СО для питания ПОМТЭ мощностью около 100 Вт. Однако при масштабировании блочных катализаторов сэндвич-типа возможны проблемы, связанные с укладкой дисков и увеличением гидродинамического сопротивления.

Для ПОМТЭ мощностью в несколько кВт наиболее предпочтительно использовать каталитические блоки с открытыми каналами. Геометрия такого блока может быть любой (плоская, цилиндрическая) и определяться геометрией и функциональной задачей всей системы получения и очистки водородсодержащих смесей. Подобный блок, например, может быть изготовлен из плоской или гофрированной FeCrAl сетки, свернутой в виде спирали Архимеда (Рисунок 6.13б). Такой каталитический блок с нанесенным активным компонентом имеет интегральную плотность $\sim 0,8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и легко масштабируется до требуемой длины и диаметра. В частности, согласно проведенным оценкам, блок из $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\text{FCA}$ катализатора со следующими параметрами: объем 0,6 л, масса 480 г, при массе активного компонента $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2 \sim 50 \text{ г}$, будет способен обеспечить очистку реформата от СО для питания ПОМТЭ мощностью 1 кВт.

6.4 Заключение к Главе 6

В данной Главе показано, что разработанный способ синтеза позволяет готовить структурированные нанесенные на металлотетчатые носители Cl -содержащие Ni/CeO_2 катализаторы, которые по своим каталитическим свойствам в реакции избирательного метанирования СО в реформате идентичны наиболее эффективным гранулированным катализаторам с аналогичным составом активного компонента. Структурированный катализатор был высокоэффективным в избирательном метанировании СО в реформате при испытаниях, проведенных как в лабораторном реакторе, так и в пилотном реакторе, спроектированном для очистки реформата для питания 3кВт ПОМТЭ.

Усовершенствованный способ приготовления структурированных Cl -содержащих Ni/CeO_2 катализаторов, включавший дополнительную промежуточную стадию выращивания слоя игольчатых кристаллов $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ на поверхности проволоочной сетки из нержавеющей фехральной стали, позволил получить устойчивые к механическим воздействиям и стабильные в условиях протекания реакции избирательного метанирования СО в реформате покрытия. Кристаллы оксида алюминия, пронизывая активный каталитический слой из $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$, значительно усиливали его фиксацию на поверхности металла. При помощи комплекса физико-

химических методов было установлено, что структурные свойства активного компонента, нанесенного на сетку из фехральной проволоки, аналогичны свойствам гранулированного $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ катализатора.

Весьма перспективным представляется использование предложенного структурированного катализатора для практических целей, а именно для создания компактных реакторов глубокой очистки водородсодержащего газа (реформата) от СО до уровня менее 10 ppm в составе топливных процессоров, работающих совместно с электрохимическими генераторами на основе протонообменных мембранных топливных элементов мощностью от нескольких десятков Вт до нескольких десятков кВт.

Заключение и выводы

В настоящее время в мировой энергетике, включая российскую, происходят процессы, ведущие к смене сформировавшегося в XX веке ресурсно-сырьевого и технологического уклада, основанного на потреблении углеродных энергетических ресурсов. Ожидается, что уже на рубеже 30-40 годов XXI века основным энергоносителем может стать водород или энергетические смеси на его основе, а значительная доля электроэнергии будет вырабатываться в энергоустановках на основе топливных элементов.

В данной диссертационной работе проведен полный цикл исследований, объединивший разработку методов синтеза активных и селективных катализаторов, установление взаимосвязи структуры, скорости и селективности реакций избирательного окисления и метанирования монооксида углерода, разработку оригинальных методик приготовления эффективных структурированных катализаторов для глубокой очистки реформата от монооксида углерода и проведение испытаний, подтвердивших возможность получения водородсодержащего газа для питания протонообменных мембранных топливных элементов мощностью до нескольких кВт.

Таким образом, для развития мировой водородной экономики и достижения задачи водородной энергетики, сформулированной в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года, *каталитическими методами решена проблема глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm*. Найденные решения и установленные закономерности протекания реакций избирательного окисления и избирательного метанирования СО позволяют преодолеть существующий технологический барьер, ограничивающий применение водородсодержащих смесей (реформата) для питания протонообменных мембранных топливных элементов. В диссертации получены следующие основные результаты и сделаны **Выводы**:

1. Разработаны эффективные катализаторы и структурированные системы на их основе для очистки водородсодержащих смесей (реформата) от монооксида углерода при помощи реакций избирательного окисления и метанирования СО. С использованием комплекса кинетических, физико-химических методов и математического моделирования установлены закономерности протекания этих реакций, природа действия катализаторов и определены условия, обеспечивающие очистку водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm.
2. Установлена взаимосвязь между структурой оксидных медно-цериевых катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления СО в реформате, и

определена оптимальная процедура приготовления катализаторов. Показано, что в оксидных медно-цериевых катализаторах, приготовленных методом полимерного предшественника (методом Пекини), медь преимущественно входит в структуру диоксида церия с образованием дисперсных (5-8 нм) частиц твердого раствора $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ типа замещения. При протекании реакции избирательного окисления СО под воздействием реакционной среды значительная часть меди выходит из структуры оксида церия, восстанавливается и агломерируется в крупные частицы. Только часть меди (3-6 мас.%) в катализаторах остается в высокодисперсном состоянии, что сопоставимо с количеством высокодисперсной меди в катализаторах, приготовленных методом пропитки. Для приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов рекомендован метод пропитки как более экономичный и менее трудоемкий.

3. Разработан способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов. Исследованы закономерности протекания реакции избирательного окисления СО в реформате и определены оптимальные условия, при которых в микроканальных реакторах достигается снижение концентрации СО с 2 об.% до уровня ниже 10 ppm. Показано, что по сравнению с использованием катализатора в форме гранул нанесение оксидного медно-цериевого катализатора в виде покрытия на стенки микроканальных реакторов обеспечивает более эффективную очистку водородсодержащего газа от СО (в более широком интервале температур при более высоких скоростях потока). Каталитические характеристики параллельно соединенных микрореакторов при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора, что позволяет масштабировать процесс очистки водородсодержащих смесей от СО методом избирательного окисления монооксида углерода.
4. Разработана кинетическая модель избирательного окисления монооксида углерода в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах, включающая две параллельно протекающие реакции окисления СО и H_2 , определены ее параметры (константы скорости, энергии активации, порядки по компонентам). Проведено моделирование работы микроканального реактора в процессе избирательного окисления СО в реформате. Показано, что расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и модель может использоваться при масштабировании процесса. Выполнена оценка влияния внутренней диффузии на процесс избирательного окисления СО в водородсодержащих смесях, что позволило, с учётом данных о механической прочности наносимого покрытия, определить оптимальную толщину слоя оксидного медно-цериевого катализатора на стенках микроканалов, которая составляет ~20 – 30 мкм.

5. Предложен способ получения нанесенных биметаллических систем, отличительная особенность которого заключается в формировании двойной комплексной соли в пористом пространстве носителей и ее разложении, которое сопровождается диспергированием и образованием наночастиц твердого раствора заданного состава, определяемого стехиометрией использованных при приготовлении комплексных ионов металлов. На примере биметаллических Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe и Au-Cu катализаторов, продемонстрированы преимущества данного способа приготовления. Показано, что $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}/\text{CeO}_2$ и $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$ являются высокоэффективными катализаторами в реакции избирательного окисления CO в реформате.
6. Проведены систематические исследования влияния носителя (CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2), природы металла (Fe, Co и Ni), предшественника активного компонента и галогенов (F, Cl, Br) на активность и селективность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Впервые обнаружено, что Cl-содержащие Ni/CeO₂ катализаторы обладают высокой активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от CO. Установлено, что атомная каталитическая активность никеля в реакции метанирования CO в реформате близка для всех хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов вне зависимости от метода приготовления, а их высокая селективность связана с ингибированием протекания реакции метанирования CO₂ на поверхности носителя за счет образования поверхностных форм или фазы CeOCl. Продemonстрировано, что наиболее эффективный катализатор (содержащий ~10 мас.% Ni, при заданном методикой приготовления атомном отношении Cl/Ce ~0,12) снижает концентрацию CO в реформате с 1,5 об.% до уровня менее 10 ppm в интервале температур 250-320 °C при селективности метанирования CO ~90—50 %.
7. С применением ИК-спектроскопии *in situ* и кинетическими методами обнаружено, что метанирование CO в основном реализуется на поверхности Ni вне зависимости от наличия и количества хлора в Ni/CeO₂ катализаторах, атомная каталитическая активность которых близка. В отсутствие хлора в Ni/CeO₂ катализаторе основной маршрут метанирования CO₂ реализуется на поверхности CeO₂ через последовательные стадии его адсорбции, гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спилловера атомов водорода с поверхности нанесенных частиц никеля. Для хлорсодержащих Ni/CeO₂ катализаторов данный маршрут метанирования CO₂ ингибируется за счет блокировки хлором активных центров на поверхности CeO₂.
8. Разработаны методики закрепления наиболее эффективного Cl-содержащего Ni/CeO₂ катализатора на металлических сетках и металлических сетках, предварительно покрытых слоем $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что изготовленные с использованием этих сеток структурированные блочные катализаторы с содержанием активного компонента ~10-

13 мас.% обеспечивают глубокую очистку реформата от СО до уровня менее 10 ppm, их каталитические характеристики в избирательном метанировании СО близки к таковым для гранул Cl-содержащего Ni/CeO₂ катализатора аналогичного состава. На их основе могут конструироваться компактные реактора глубокой очистки реформата от монооксида углерода.

Список сокращений и условных обозначений

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

АКА – атомная каталитическая активность

АТР – автотермический реформинг

АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

ВСУ – вспомогательная силовая установка

ДКС – двойная комплексная соль

ДТП – детектор по теплопроводности

ИзбМет СО – избирательное метанирование СО

ИзбОк СО – избирательное окисление СО

ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

КПД – коэффициент полезного действия

КЦА - короткоцикловая адсорбция

ЛК – лимонная кислота

МСН – металлотетчатый носитель

ОКР – область когерентного рассеяния

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ПК – паровая конверсия

ПО – парциальное окисление

ПОМТЭ – протонообменные мембранные топливные элементы

ППА – полнопрофильный анализ

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

ПЭМ ВР – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Реформат - водородсодержащие газовые смеси, получаемые в процессе окислительной конверсии углеводородов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии СО

РРЭП – радиальное распределение электронной плотности

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СДГ – слоистый двойной гидроксид

ТП – топливный процессор (устройство, предназначенное для получения водородсодержащего газа из различного сырья)

ТПВ – термопрограммируемое восстановление

ТЭ – топливный элемент

УНТ – углеродный нанотрубки

УФ спектроскопия – ультрафиолетовая спектроскопия

ХЧ – химически чистый

ЭГ - этиленгликоль

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

EDX – энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия

en – этилендиамин ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$)

FCA – сетки из нержавеющей фехральной стали с нанесенным слоем 6 мас.% $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$

HAADF-STEM – сканирующая электронная микроскопия в режиме темного поля на больших углах

ppm (part per million) – м.д. (миллионная доля)

SSITKA (Steady state isotopic transient kinetic analysis) – метод изотопных кинетических релаксаций (стационарного изотопно-кинетического анализа в проточном реакторе)

TNT – нанотрубки из оксида титана

XANES (X-ray absorption near edge structure) – ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения

Благодарности

Автор выражает искреннюю глубокую благодарность всему коллективу Лаборатории каталитических процессов в топливных элементах ИК СО РАН (д.х.н., проф. Собянину В.А., к.х.н. Беляеву В.Д., к.х.н. Семину Г.Л., к.х.н., с.н.с. Веняминову С.А., к.х.н. Бадмаеву С.Д., к.х.н. Печенкину А.А., к.х.н. Рогожникову В.Н., к.т.н. Куликову А.В., Сидякину М.В., Поповой Т.К.) за создание комфортной творческой атмосферы, способствовавшей научной самореализации.

Автор выражает отдельную благодарность аспирантам ИК СО РАН, ИНХ СО РАН, НГУ и дипломникам НГУ (к.х.н. Потемкину Д.И., к.х.н. Семитуту Е.Ю., к.х.н. Конищевой М.В., Зыряновой М.М., Сапарбаеву Э. С.), выполнявшим свои квалификационные работы или проводившим исследования в рамках реализации научных проектов под руководством автора, которые внесли значительный вклад в развитие темы данной работы.

Автор признателен сотрудникам подразделений ИК СО РАН (д.т.н., проф. Кириллову В.А., к.х.н. Кузину Н.А., к.т.н. Кузьмину В.А., к.т.н. Шигарову А.Б., к.х.н. Амосову Ю.И.), участвовавшим в разработке методик синтеза и приготовлении катализаторов, проектировании, изготовлении и испытании каталитических реакторов, подготовке научных публикаций, плодотворное взаимодействие с которыми способствовало получению части результатов данной работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам различных подразделений ИК СО РАН (д.х.н., проф. Боронину А.И., к.х.н. Стадниченко А.И., к.х.н. Гуляеву Р. В., к.х.н. Свинцицкому Д.А., Осадчому Д. Ю. д.х.н., проф. Мороз Э.М., к.х.н. Пахаруковой В.П., Молиной И. Ю., к.х.н. Шефер К.И., к.х.н. Симонову П.А., д.х.н. Паукштису Е.А., к.х.н. Саланову А.Н., к.х.н. Ищенко А.В., к.х.н. Стонкус О.А., к.х.н. Герасимову Е.Ю., Ефименко Т.Я.), осуществлявшим физико-химические исследования катализаторов, способствовавшим пониманию и правильной интерпретации полученных результатов.

Автор благодарен сотрудникам Лаборатории химии редких платиновых металлов ИНХ СО РАН (д.х.н., проф. Кореневу С.В., д.х.н., доценту Шубину Ю.В., к.х.н., доценту Губанову А.И., к.х.н. Задесенцу А.В., к.х.н. Плюснину П.Е., к.х.н. Филатову Е.Ю.) за плодотворное многолетнее сотрудничество в области синтеза и физико-химических исследований биметаллических нанесенных катализаторов. Автор благодарен сотрудникам аналитической лаборатории ИНХ СО РАН и д.т.н. Сапрыкину А.И. за помощь в исследовании ряда образцов.

Автор выражает благодарность сотрудникам ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» (Бризицкому О.Ф., Иванову И.В., Терентьеву В.Я.) взаимодействие с которыми способствовало практической реализации результатов, полученных в данной работе.

Сотрудничество с зарубежными коллективами внесло весомый вклад в развитие тематики проводимых исследований, автор выражает благодарность сотрудникам Технического университета Эйндховена, TU/e (Prof. Dr. Ir. Schouten J.C, Prof. Dr. Hessel, V., д.т.н., проф. Реброву Е.В.) и Института микротехнологий Майнца, IMM (Prof. Dr. Kolb G., Dr. Men Y.) за содействие и помощь в выполнении научно-исследовательских работ, связанных с микроканальными реакторами.

Список литературы

1. Sharaf, O. Z., Orhan, M. F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2014. – Vol. 32. – P. 810–853.
2. Бредихин, С. И. Стационарные энергетические установки с топливными элементами: материалы, технологии, рынки / Бредихин, С. И., Голодницкий, А. Э., Дрожжин, О. А., Истомин, С. Я., Ковалевский, В. П., Филиппов, С. П.-М.: НТФ «Энергопрогресс» Корпорации «ЕЭЭК», 2017. – 392 с.
3. Кашин, А. М., Голодницкий, А. Э. Энергетические установки с топливными элементами — перспективы практического использования в электроэнергетике // *Вести в электроэнергетике.* – 2019. – Т. 99. – N 1. – С. 36–43.
4. Кашин, А. М. К энергетике нового поколения // *Вести в электроэнергетике.* – 2019. – Т. 99. – N 1. – С. 28–35.
5. Dicks, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow // *J. Power Sources.* – 1996. – Vol. 61. – N. 1–2. – P. 113–124.
6. Farrell, C. G., Gardner, C. L., Ternan, M. Experimental and modelling studies of CO poisoning in PEM fuel cells // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 171. – N 2. – P. 282–293.
7. Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., Shen, J. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 165. – N 2. – P. 739–756.
8. Kuentzel, W. E. The preferential catalytic oxidation of carbon monoxide in the presence of hydrogen. I. The activity of two water gas conversion catalysts, of copper oxide, of manganese dioxide and of a mixture of these oxides // *J. Am. Chem. Soc.* – 1930. – Vol. 52. – N 2. – P. 437–444.
9. Sabatier, P., Senderens, J. B. Organic chemistry. // *J. Chem. Soc. Abstr.* – 1902. – Vol. 82. – P. A333.
10. Ren, J., Musyoka, N. M., Langmi, H. W., Mathe, M., Liao, S. Current research trends and perspectives on materials-based hydrogen storage solutions: A critical review // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42. – N 1. – P. 289–311.
11. Zhang, F., Zhao, P., Niu, M., Maddy, J. The survey of key technologies in hydrogen energy storage // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2016. – Vol. 41. – N 33. – P. 14535–14552.
12. Ярославцев, А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны // *Высокомолекулярные соединения.* – 2013. – Т. 55. – N 11. – С. 1367–1392.
13. Yaroslavtsev, A. B., Dobrovolsky, Y. A., Shaglaeva, N. S., Frolova, L. A., Gerasimova, E. V., Sanginov, E. A. Nanostructured materials for low-temperature fuel cells // *Russ. Chem. Rev.* – 2012. –

Vol. 81. – N 3. – P. 191–220.

14. Aricò, A. S., Di Blasi, A., Brunaccini, G., Sergi, F., Dispenza, G., Andaloro, L., Ferraro, M., Antonucci, V., Asher, P., Buche, S., Fongalland, D., Hards, G. A., Sharman, J. D. B., Bayer, A., Heinz, G., Zandonà, N., Zuber, R., Gebert, M., Corasaniti, M., Ghielmi, A., Jones, D. J. High Temperature Operation of a Solid Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack Based on a New Ionomer Membrane // *Fuel Cells*. – 2010. – Vol. 10. – N 6. – P. 1013–1023.
15. Stassi, A., Gatto, I., Passalacqua, E., Antonucci, V., Arico, A. S., Merlo, L., Oldani, C., Pagano, E. Performance comparison of long and short-side chain perfluorosulfonic membranes for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell operation // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – N 21. – P. 8925–8930.
16. Astafev, E. A., Ukshe, A. E., Dobrovolsky, Y. A. The Model of Electrochemical Noise of a Hydrogen-Air Fuel Cell // *J. Electrochem. Soc.* – 2018. – Vol. 165. – N 9. – P. F604–F612.
17. Astafev, E. A., Ukshe, A. E., Gerasimova, E. V., Dobrovolsky, Y. A., Manzhos, R. A. Electrochemical noise of a hydrogen-air polymer electrolyte fuel cell operating at different loads // *J. Solid State Electrochem.* – 2018. – Vol. 22. – N 6. – P. 1839–1849.
18. Dobrovolsky, Y. A., Jannasch, P., Lafitte, B., Belomoina, N. M., Rusanov, A. L., Likhachev, D. Y. Achievements in the field of proton-conductive portion electrolyte membranes // *Russ. J. Electrochem.* – 2007. – Vol. 43. – N 5. – P. 489–501.
19. Gerasimova, E., Safronova, E., Ukshe, A., Dobrovolsky, Y., Yaroslavtsev, A. Electrocatalytic and transport properties of hybrid Nafion® membranes doped with silica and cesium acid salt of phosphotungstic acid in hydrogen fuel cells // *Chem. Eng. J.* – 2016. – Vol. 305. – P. 121–128.
20. Ivanchev, S. S. Fluorinated proton-conduction nafion-type membranes, the past and the future // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 81. – N 4. – P. 569–584.
21. Ivanchev, S. S., Myakin, S. V. Polymer membranes for fuel cells: manufacture, structure, modification, properties // *Russ. Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 79. – N 2. – P. 101–117.
22. Primachenko, O. N., Odínokov, A. S., Barabanov, V. G., Tyul'mankov, V. P., Marinenko, E. A., Gofman, I. V., Ivanchev, S. S. Relationship between the Morphology, Nanostructure, and Strength Properties of Aquivion® Type Perfluorinated Proton-Conducting Membranes Prepared by Casting from Solution // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2018. – Vol. 91. – N 1. – P. 101–104.
23. Koskin, A. P., Larichev, Y. V., Lysikov, A. I., Primachenko, O. N., Ivanchev, S. S. The synthesis and study of the physicochemical and catalytic properties of composites with the sulfated perfluoropolymer/carbon nanofiber composition // *Kinet. Catal.* – 2017. – Vol. 58. – N 5. – P. 655–662.
24. Trimm, D. L., Önsan, Z. I. Onboard fuel conversion for hydrogen-fuel-cell-driven vehicles // *Catal. Rev.* – 2001. – Vol. 43. – N 1–2. – P. 31–84.

25. List of fuel cell vehicles [Электронный ресурс]/ Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_fuel_cell_vehicles.
26. Gahleitner, G. Hydrogen from renewable electricity: An international review of power-to-gas pilot plants for stationary applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – N 5. – P. 2039–2061.
27. Chaubey, R., Sahu, S., James, O. O., Maity, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2013. – Vol. 23. – P. 443–462.
28. Снытников, П. В., Собянин, В. А. Новые перспективные методы производства и использования водорода // *Промышленный катализ в лекциях (Приложение к журналу «Катализ в промышленности»)*. – 2006. – P. 7–52.
29. Mueller-Langer, F., Tzimas, E., Kaltschmitt, M., Peteves, S. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. - Vol. 32. - N 16.- P. 3797-3810.
30. Bartels, J. R., Pate, M. B., Olson, N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2010. - Vol.35. - N 16. - P. 8371-8384.
31. Kothari, R., Buddhi, D., Sawhney, R. L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2008. – Vol. 12. – N 2. – P. 553–563.
32. Nikolaidis, P., Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2017. – Vol. 67. – P. 597–611.
33. Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2014. – Vol. 20. – N 4. – P. 1148–1156.
34. Navarro, R. M., Peña, M. A., Fierro, J. L. G. Hydrogen Production Reactions from Carbon Feedstocks: Fossil Fuels and Biomass // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – N 10. – P. 3952–3991.
35. Li, D., Li, X., Gong, J. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – N 19. – P. 11529–11653.
36. Granovskii, M., Dincer, I., Rosen, M. A. Economic and environmental comparison of conventional, hybrid, electric and hydrogen fuel cell vehicles // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 159. – N 2. – P. 1186–1193.
37. Singh, S., Jain, S., PS, V., Tiwari, A. K., Nouni, M. R., Pandey, J. K., Goel, S. Hydrogen: A sustainable fuel for future of the transport sector // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2015. – Vol. 51. – P. 623–633.
38. Peters, R., Pasel, J., Samsun, R. C., Scharf, F., Tschauder, A., Stolten, D. Heat exchanger design for autothermal reforming of diesel // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – N 26. – P. 11830–

11846.

39. Samsun, R. C., Pasel, J., Peters, R., Stolten, D. Fuel cell systems with reforming of petroleum-based and synthetic-based diesel and kerosene fuels for APU applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – N 19. – P. 6405–6421.
40. Pasel, J., Samsun, R. C., Peters, R., Stolten, D. Fuel processing of diesel and kerosene for auxiliary power unit applications // *Energy and Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – N 8. – P. 4386–4394.
41. Samsun, R. C., Prawitz, M., Tschauder, A., Pasel, J., Pfeifer, P., Peters, R., Stolten, D. An integrated diesel fuel processing system with thermal start-up for fuel cells // *Appl. Energy*. – 2018. – Vol. 226. – P. 145–159.
42. Samsun, R. C., Krekel, D., Pasel, J., Prawitz, M., Peters, R., Stolten, D. A diesel fuel processor for fuel-cell-based auxiliary power unit applications // *J. Power Sources*. – 2017. – Vol. 355. – P. 44–52.
43. Ahmed, S., Krumpelt, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2001. – Vol. 26. – N 4. – P. 291–301.
44. Pettersson, L., Westerholm, R. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles: problem identification and research needs // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2001. – Vol. 26. – N 3. – P. 243–264.
45. Ersoz, A., Olgun, H., Ozdogan, S. Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 154. – N 1. – P. 67–73.
46. Joensen, F., Rostrup-Nielsen, J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells // *J. Power Sources*. – 2002. – Vol. 105. – N 2. – P. 195–201.
47. Song, C. Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century // *Catal. Today*. – 2002. – Vol. 77. – N1–2. – P. 17–49.
48. Ogden, J. M., Steinbugler, M. M., Kreutz, T. G. A comparison of hydrogen, methanol and gasoline as fuels for fuel cell vehicles: implications for vehicle design and infrastructure development // *J. Power Sources*. – 1999. – Vol. 79. – N 2. – P. 143–168.
49. Kaltschmitt, T., Deutschmann, O. Fuel Processing for Fuel Cells. // *Adv. Chem. Eng.* – 2012. – P. 1–64.
50. Ashraf, M. A., Ercolino, G., Specchia, S., Specchia, V. Final step for CO syngas clean-up: Comparison between CO-PROX and CO-SMET processes // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – N 31. – P. 18109–18119.
51. Ercolino, G., Ashraf, M. A., Specchia, V., Specchia, S. Performance evaluation and comparison of fuel processors integrated with PEM fuel cell based on steam or autothermal reforming and on CO preferential oxidation or selective methanation // *Appl. Energy*. – 2015. – Vol. 143. – P. 138–153.
52. Trimm, D. L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application //

Appl. Catal. A Gen. – 2005. – Vol. 296. – N 1. – P. 1–11.

53. Farrauto, R. J., Liu, Y., Ruettinger, W., Ilinich, O., Shore, L., Giroux, T. Precious Metal Catalysts Supported on Ceramic and Metal Monolithic Structures for the Hydrogen Economy // Catal. Rev. – 2007. – Vol. 49. – N 2. – P. 141–196.

54. Ivanova, S., Laguna, O. H., Centeno, M. Á., Eleta, A., Montes, M., Odriozola, J. A. Microprocess Technology for Hydrogen Purification // Renew. Hydrog. Technol. – 2013. – P. 225–243.

55. Kolb, G. Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy // Chem. Eng. Process. Process Intensif. – 2013. – Vol. 65. – P. 1–44.

56. Liu, K., Wang, A., Zhang, T. Recent Advances in Preferential Oxidation of CO Reaction over Platinum Group Metal Catalysts // ACS Catal. – 2012. – Vol. 2. – N 6. – P. 1165–1178.

57. Moscu, A., Schuurman, Y., Meunier, F. C. Recent progresses on the use of supported bimetallic catalysts for the preferential oxidation of CO (PROX) // Catalysis. – 2016. – P. 237–267.

58. Miyao, T., Shen, W., Chen, A., Higashiyama, K., Watanabe, M. Mechanistic study of the effect of chlorine on selective CO methanation over Ni alumina-based catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2014. – Vol. 486. – P. 187–192.

59. Minyukova, T. P., Itenberg, I. S., Khassin, A. A., Sipatrov, A. G., Dokuchits, E. V., Terent'ev, V. Y., Khristolyubov, A. P., Brizitskii, O. F., Yurieva, T. M. Permeable composite material for compact apparatus for hydrogen-rich gases deep cleaning from CO // Chem. Eng. J. – 2007. – Vol. 134. – N 1–3. – P. 235–238.

60. Минюкова, Т. П., Итенберг, И. Ш., Демешкина, М. П., Штерцер, Н. В., Юрьева, Т. М. Селективное метанирование монооксида углерода для очистки водорода для топливных элементов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 793–796.

61. Park, E. D., Lee, D., Lee, H. C. Recent progress in selective CO removal in a H₂-rich stream // Catal. Today. – 2009. – Vol. 139. – N 4. – P. 280–290.

62. Kim, Y. H., Park, E. D., Lee, H. C., Lee, K. H., Kim, S. Selective CO removal in the H₂-rich stream through a double-bed system composed of non-noble metal catalysts // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2007. – P. 171–176.

63. Lee, C.-B., Cho, S.-H., Lee, D.-W., Hwang, K.-R., Park, J.-S., Kim, S.-H. Combination of preferential CO oxidation and methanation in hybrid MCR (micro-channel reactor) for CO clean-up // Energy. – 2014. – Vol. 78. – P. 421–425.

64. Xu, G., Chen, X., Zhang, Z. Temperature-staged methanation: An alternative method to purify hydrogen-rich fuel gas for PEFC // Chem. Eng. J. – 2006. – Vol. 121. – N 2–3. – P. 97–107.

65. Li, Z., Mi, W., Gong, J., Lu, Z., Xu, L., Su, Q. CO removal by two-stage methanation for polymer electrolyte fuel cell // J. Nat. Gas Chem. – 2008. – Vol. 17. – N 4. – P. 359–364.

66. Li, Z., Mi, W., Liu, S., Su, Q. CO deep removal with a method of two-stage methanation // Int. J.

Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – N 7. – P. 2820–2823.

67. Zhang, Z. G., Xu, G. Thermally differential methanation - A novel method to realize highly selective removal of CO from H₂-rich reformates // Catal. Commun. – 2007. - Vol. 8. - N 12. - P. 1953 - 1956.

68. F. Brown, L. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – Vol. 26. – N 4. – P. 381–397.

69. Снытников, П. В. Каталитическое окисление СО в водородсодержащих газовых смесях: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.15 / Снытников Павел Валерьевич. - Новосибирск, 2004. - 137 с.

70. Oh, S. H., Sinkevitch, R. M. Carbon Monoxide Removal from Hydrogen-Rich Fuel Cell Feedstreams by Selective Catalytic Oxidation // J. Catal. – 1993. – Vol. 142. – N 1. – P. 254–262.

71. Echigo, M., Shinke, N., Takami, S., Higashiguchi, S., Hirai, K., Tabata, T. Development of residential PEFC cogeneration systems: Ru catalyst for CO preferential oxidation in reformed gas // Catal. Today. – 2003. – Vol. 84. – N 3–4. – P. 209–215.

72. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Papadopoulou, C., Batista, J., Hocevar, S., Matralis, H. A comparative study of Pt/ γ -Al₂O₃, Au/ α -Fe₂O₃ and CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Catal. Today. – 2002. – Vol. 75. – N 1–4. – P. 157–167.

73. Snytnikov, P. V., Sobyenin, V. A., Belyaev, V. D., Tsyrlunikov, P. G., Shitova, N. B., Shlyapin, D. A. Selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen over Pt-, Ru- and Pd-supported catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – Vol. 239. – N 1–2. – P. 149–156.

74. Snytnikov, P. V., Sobyenin, V. A., Belyaev, V. D., Shlyapin, D. A. Monometallic and bimetallic Pt- and Ru-based catalysts for selective oxidation of CO in excess hydrogen // Chem. Sustain. Dev. – 2003. – Vol. 11. – P. 297–301.

75. Снытников, П. В., Беляев, В. Д., Собянин, В. А. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – N 1. – С. 100–109.

76. Echigo, M., Tabata, T. A study of CO removal on an activated Ru catalyst for polymer electrolyte fuel cell applications // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – Vol. 251. – N 1. – P. 157–166.

77. Worner, A., Friedrich, C., Tamme, R. Development of a novel Ru-based catalyst system for the selective oxidation of CO in hydrogen rich gas mixtures // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – Vol. 245. – N 1. – P. 1–14.

78. Igarashi, H., Uchida, H., Watanabe, M. Mordenite-Supported Noble Metal Catalysts for Selective Oxidation of Carbon Monoxide in a Reformed Gas // Chem. Lett. – 2000. – Vol. 29. – N 11. – P. 1262–1263.

79. Manasilp, A., Gulari, E. Selective CO oxidation over Pt/alumina catalysts for fuel cell applications // Appl. Catal. B Environ. – 2002. – Vol. 37. – N 1. – P. 17–25.

80. Schubert, M. M., Gasteiger, H. A., Behm, R. J. Surface Formates as Side Products in the Selective CO Oxidation on Pt/ γ -Al₂O₃ // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 172. – N. 1. – P. 256–258.
81. Son, I., Shamsuzzoha, M., Lane, A. M. Promotion of Pt/ γ -Al₂O₃ by New Pretreatment for Low-Temperature Preferential Oxidation of CO in H₂ for PEM Fuel Cells // *J. Catal.* – 2002. – Vol. 210. – N 2. – P. 460–465.
82. Igarashi, H., Uchida, H., Suzuki, M., Sasaki, Y., Watanabe, M. Removal of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels by selective oxidation over platinum catalyst supported on zeolite // *Appl. Catal. A Gen.* – 1997. – Vol. 159. – N 1–2. – P. 159–169.
83. Watanabe, M., Uchida, H., Igarashi, H., Suzuki, M. Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reformed Gases // *Chem. Lett.* – 1995. – Vol. 24. – N 1. – P. 21–22.
84. Epling, W. S., Cheekatamarla, P. K., Lane, A. M. Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams. // *Chem. Eng. J.* – 2003. – Vol. 93. – N 1. – P. 61–68.
85. Korotkikh, O., Farrauto, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: fuel cell applications // *Catal. Today.* – 2000. – Vol. 62. – N 2–3. – P. 249–254.
86. Liu, X., Korotkikh, O., Farrauto, R. Selective catalytic oxidation of CO in H₂: structural study of Fe oxide-promoted Pt/alumina catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – Vol. 226. – N 1–2. – P. 293–303.
87. Roberts, G. W., Chin, P., Sun, X., Spivey, J. J. Preferential oxidation of carbon monoxide with Pt/Fe monolithic catalysts: interactions between external transport and the reverse water-gas-shift reaction // *Appl. Catal. B Environ.* – 2003. – Vol. 46. – N 3. – P. 601–611.
88. Watanabe, M., Uchida, H., Ohkubo, K., Igarashi, H. Hydrogen purification for fuel cells: selective oxidation of carbon monoxide on Pt–Fe/zeolite catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* – 2003. – Vol. 46. – N 3. – P. 595–600.
89. Özkara, S., Aksoylu, A. E. Selective low temperature carbon monoxide oxidation in H₂-rich gas streams over activated carbon supported catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2003. – Vol. 251. – N 1. – P. 75–83.
90. Schubert, M. M., Kahlich, M. J., Feldmeyer, G., Hüttner, M., Hackenberg, S., Gasteiger, H. A., Behm, R. J. Bimetallic PtSn catalyst for selective CO oxidation in H₂-rich gases at low temperatures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 3. – N 6. – P. 1123–1131.
91. Снытников, П. В., Юсенко, К. В., Коренев, С. В., Шубин, Ю. В., Собянин, В. А. Биметаллические Co-Pt катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях // *Кинетика и катализ.* – 2007. – Т. 48. – N 2. – С. 292–297.
92. Torres Sanchez, R. M., Ueda, A., Tanaka, K., Haruta, M. Selective Oxidation of CO in Hydrogen over Gold Supported on Manganese Oxides // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 168. – N 1. – P. 125–127.

93. Bethke, G. ., Kung, H. Selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Au/ γ -Al₂O₃ catalysts // Appl. Catal. A Gen. – 2000. – Vol. 194–195. – P. 43–53.
94. Grisel, R. J., Weststrate, C., Goossens, A., Crajé, M. W. ., van der Kraan, A., Nieuwenhuys, B. Oxidation of CO over Au/MO_x/Al₂O₃ multi-component catalysts in a hydrogen-rich environment // Catal. Today. – 2002. – Vol. 72. – N 1–2. – P. 123–132.
95. Oh, S. H., Yang, J. H., Costello, C. K., Wang, Y. M., Bare, S. R., Kung, H. H., Kung, M. C. Selective Catalytic Oxidation of CO: Effect of Chloride on Supported Au Catalysts. // J. Catal. – 2002. – Vol. 210. – N 2. – P. 375–386.
96. Kahlich, M. J., Gasteiger, H. A., Behm, R. J. Kinetics of the Selective Low-Temperature Oxidation of CO in H₂-Rich Gas over Au/ α -Fe₂O₃. // J. Catal. – 1999. – Vol. 182. – N 2. – P. 430–440.
97. Schubert, M. M., Venugopal, A., Kahlich, M. J., Plzak, V., Behm, R. J. Influence of H₂O and CO₂ on the selective CO oxidation in H₂-rich gases over Au/ α -Fe₂O₃ // J. Catal. – 2004. – Vol. 222. – N 1. – P. 32–40.
98. Ratnasamy, P., Srinivas, D., Satyanarayana, C. V. V., Manikandan, P., Senthil Kumaran, R. S., Sachin, M., Shetti, V. N. Influence of the support on the preferential oxidation of CO in hydrogen-rich steam reformates over the CuO–CeO₂–ZrO₂ system // J. Catal. – 2004. – Vol. 221. – N 2. – P. 455–465.
99. Avgouropoulos, G., Ioannides, T. Selective CO oxidation over CuO–CeO₂ catalysts prepared via the urea–nitrate combustion method // Appl. Catal. A Gen. – 2003. – Vol. 244. – N 1. – P. 155–167.
100. Wang, J. B., Lin, S.-C., Huang, T.-J. Selective CO oxidation in rich hydrogen over CuO/samarium-doped ceria. // Appl. Catal. A Gen. – 2002. – Vol. 232. – N 1–2. – P. 107–120.
101. Снытников, П. В., Стадниченко, А. И., Семин, Г. Л., Беляев, В. Д., Боронин, А. И., Собянин, В. А. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях I. Каталитическая активность // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – N 3. – С. 463–471.
102. Снытников, П. В., Стадниченко, А. И., Семин, Г. Л., Беляев, В. Д., Боронин, А. И., Собянин, В. А. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях II. Физико-химическое исследование катализаторов // Кинетика и катализ. – 2007. – Т. 48. – N 3. – С. 472–480.
103. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. K., Batista, J., Hocevar, S. CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen // Catal. Letters. – 2001. – Vol. 73. – N 1. – P. 33–40.
104. Потемкин, Д. И. Закономерности протекания избирательного окисления СО в присутствии водорода на оксидных Cu/CeO₂ и нанесенных биметаллических Au–Cu катализаторах: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.15 /Потемкин Дмитрий Игоревич. Новосибирск, 2014. - 137 с.

105. Denkwitz, Y., Schumacher, B., Kučerová, G., Behm, R. J. Activity, stability, and deactivation behavior of supported Au/TiO₂ catalysts in the CO oxidation and preferential CO oxidation reaction at elevated temperatures // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 267. – N 1. – P. 78–88.
106. Galletti, C., Fiorot, S., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. Catalytic performance of Au–TiO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation for CO preferential oxidation in H₂-rich gases. // *Chem. Eng. J.* – 2007. – Vol. 134. – N 1–3. – P. 45–50.
107. Martínez-Arias, A., Hungría, A. B., Munuera, G., Gamarra, D. Preferential oxidation of CO in rich H₂ over CuO/CeO₂: Details of selectivity and deactivation under the reactant stream // *Appl. Catal. B Environ.* – 2006. – Vol. 65. – N 3–4. – P. 207–216.
108. Kim, K.-Y., Han, J., Nam, S. W., Lim, T.-H., Lee, H.-I. Preferential oxidation of CO over CuO/CeO₂ and Pt-Co/Al₂O₃ catalysts in micro-channel reactors // *Catal. Today.* – 2008. – Vol. 131. – N 1–4. – P. 431–436.
109. Kwak, C., Park, T.-J., Suh, D. J. Effects of sodium addition on the performance of PtCo/Al₂O₃ catalysts for preferential oxidation of carbon monoxide from hydrogen-rich fuels // *Appl. Catal. A Gen.* – 2005. – Vol. 278. – N 2. – P. 181–186.
110. Kim, K.-Y., Nam, S. W., Han, J., Yoon, S. P., Lim, T.-H., Lee, H.-I. Development of a multi-layered micro-reactor coated with Pt–Co/Al₂O₃ catalyst for preferential oxidation of CO // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2008. – Vol. 14. – N 6. – P. 853–859.
111. Yu, X., Li, H., Tu, S.-T., Yan, J., Wang, Z. Pt–Co catalyst-coated channel plate reactor for preferential CO oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – N 5. – P. 3778–3788.
112. Komatsu, T., Tamura, A. Pt₃Co and PtCu intermetallic compounds: Promising catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 258. – N 2. – P. 306–314.
113. Ko, E.-Y., Park, E. D., Lee, H. C., Lee, D., Kim, S. Supported Pt–Co Catalysts for Selective CO Oxidation in a Hydrogen-Rich Stream. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – N 5. – P. 734–737.
114. Li, H., Yu, X., Tu, S.-T., Yan, J., Wang, Z. Catalytic performance and characterization of Al₂O₃-supported Pt–Co catalyst coatings for preferential CO oxidation in a micro-reactor // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – Vol. 387. – N 1–2. – P. 215–223.
115. Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H., Yamamoto, T. A. Active Metal–Oxide Interfaces in Supported Pt–Cu/CeO₂ and Mechanically Mixed Pt–Cu+CeO₂ Catalysts Synthesized by an Electron Beam Irradiation Method for Selective CO Oxidation // *Catal. Letters.* – 2013. – Vol. 143. – N 11. – P. 1182–1187.
116. Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H., Akita, T., Mizukoshi, Y., Yamamoto, T. A. Effect of CeO₂ support properties on structure of Pt–Cu nanoparticles synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 223. –

P. 347–355.

117. Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H., Yamamoto, T. A. Comparison of structure and catalytic performance of Pt–Co and Pt–Cu bimetallic catalysts supported on Al_2O_3 and CeO_2 synthesized by electron beam irradiation method for preferential CO oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – N 11. – P. 4456–4465.

118. Kugai, J., Moriya, T., Seino, S., Nakagawa, T., Ohkubo, Y., Nitani, H., Mizukoshi, Y., Yamamoto, T. A. Effect of support for PtCu bimetallic catalysts synthesized by electron beam irradiation method on preferential CO oxidation. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2012. – Vol. 126. – P. 306–314.

119. Siani, A., Alexeev, O., Captain, B., Lafaye, G., Marecot, P., Adams, R., Amiridis, M. Synthesis of cluster-derived PtFe/SiO₂ catalysts for the oxidation of CO // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 255. – N 2. – P. 162–179.

120. Kotobuki, M., Watanabe, A., Uchida, H., Yamashita, H., Watanabe, M. High catalytic performance of Pt-Fe alloy nanoparticles supported in mordenite pores for preferential CO oxidation in H₂-rich gas // *Appl. Catal. A Gen.* – 2006. – Vol. 307. – N 2. – P. 275–283.

121. Ouyang, X., Bednarova, L., Besser, R. S., Ho, P. Preferential oxidation (PrOx) in a thin-film catalytic microreactor: Advantages and limitations // *AIChE J.* – 2005. – Vol. 51. – N 6. – P. 1758–1772.

122. Galletti, C., Fiorot, S., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. Activity of rhodium-based catalysts for CO preferential oxidation in H₂-rich gases // *Top. Catal.* – 2007. – Vol. 45. – N 1–4. – P. 15–19.

123. Galletti, C., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. Catalytic Performance of Rhodium-Based Catalysts for CO Preferential Oxidation in H₂ -Rich Gases // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 47. – N 15. – P. 5304–5312.

124. Lee, S. H., Han, J., Lee, K.-Y. Development of Prox (preferential oxidation of CO) system for 1 kWe PEMFC // *Korean J. Chem. Eng.* – 2002. – Vol. 19. – N 3. – P. 431–433.

125. Parinyaswan, A., Pongstabodee, S., Luengnaruemitchai, A. Catalytic performances of Pt–Pd/CeO₂ catalysts for selective CO oxidation // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2006. – Vol. 31. – N 13. – P. 1942–1949.

126. Dupont, C., Delbecq, F., Loffreda, D., Jugnet, Y. Preferential CO oxidation in a large excess of hydrogen on Pt₃Sn surfaces // *J. Catal.* – 2011. – Vol. 278. – N 2. – P. 239–245.

127. Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M. J., Delmon, B. Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, α -Fe₂O₃, and Co₃O₄ // *J. Catal.* – 1993. – Vol. 144. – N 1. – P. 175–192.

128. Scirè, S., Crisafulli, C., Riccobene, P. M., Patanè, G., Pistone, A. Selective oxidation of CO in

H₂-rich stream over Au/CeO₂ and Cu/CeO₂ catalysts: An insight on the effect of preparation method and catalyst pretreatment. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2012. – Vol. 417–418. – P. 66–75.

129. Alayoglu, S., Nilekar, A. U., Mavrikakis, M., Eichhorn, B. Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen // *Nat. Mater.* – 2008. – Vol. 7. – N 4. – P. 333–338.

130. Nilekar, A. U., Alayoglu, S., Eichhorn, B., Mavrikakis, M. Preferential CO oxidation in hydrogen: Reactivity of core-shell nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – N 21. – P. 7418–7428

131. Avgouropoulos, G., Papavasiliou, J., Tabakova, T., Idakiev, V., Ioannides, T. A comparative study of ceria-supported gold and copper oxide catalysts for preferential CO oxidation reaction // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 124. – N 1–3. – P. 41–45.

132. Chen, Y., Liu, D., Yang, L., Meng, M., Zhang, J., Zheng, L., Chu, S., Hu, T. Ternary composite oxide catalysts CuO/Co₃O₄–CeO₂ with wide temperature-window for the preferential oxidation of CO in H₂-rich stream // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 234. – P. 88–98.

133. Chen, Y.-Z., Liaw, B.-J., Huang, C.-W. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xSn_{1-x}O₂ catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2006. – Vol. 302. – N 2. – P. 168–176.

134. Chen, Y., Liaw, B., Chen, H. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over CuO/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2006. – Vol. 31. – N 3. – P. 427–435.

135. Arango-Díaz, A., Cecilia, J. A., Moretti, E., Talon, A., Núñez, P., Marrero-Jerez, J., Jiménez-Jiménez, J., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. Comparative study of CuO supported on CeO₂, Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and Ce_{0.8}Al_{0.2}O₂ based catalysts in the CO-PROX reaction // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – N 8. – P. 4102–4108.

136. Ouyang, X., Besser, R. Effect of reactor heat transfer limitations on CO preferential oxidation // *J. Power Sources.* – 2005. – Vol. 141. – N 1. – P. 39–46.

137. Ito, S.-I., Fujimori, T., Nagashima, K., Yuzaki, K., Kunimori, K. Strong rhodium–niobia interaction in Rh/Nb₂O₅, Nb₂O₅–Rh/SiO₂ and RhNbO₄/SiO₂ catalysts. Application to selective CO oxidation and CO hydrogenation // *Catal. Today.* – 2000. – Vol. 57. – N 3–4. – P. 247–254.

138. Пат. 2294240 Российская Федерация. Собянин, В. А., Снытников, П. В., Козлов, Д. В., Воронцов, А. В., Коренев, С. В., Губанов, А. И., Юсенко, К. В., Шубин, Ю. В., Венедиктов, А. Б. / Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты), - опубл. 27.02.2007, Бюл. №6. - 44 с.

139. Губанов, А. И., Чуракова, Е. М., Бадмаев, С. Д., Снытников, П. В., Филатов, Е. Ю., Плюснин, П. Е., Куратьева, Н. В., Собянин, В. А., Коренев, С. В. Получение наноразмерных Co–Rh систем и исследование их свойств // *Журнал прикладной химии.* – 2011. – Т. 84. – N 10. – С. 1585–1591.

140. Simonov, A. N., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Kvon, R. I., Korenev, S. V., Parmon, V. N. Hydrogen electrooxidation over palladium–gold alloy: Effect of pretreatment in ethylene on catalytic activity and CO tolerance // *Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol. 76. – P. 344–353.
141. Shubin, Y., Plyusnin, P., Sharafutdinov, M. In situ synchrotron study of Au–Pd nanoporous alloy formation by single-source precursor thermolysis // *Nanotechnology.* – 2012. – Vol. 23. – N 40. – P. 405302.
142. Vedyagin, A. A., Gavrilov, M. S., Volodin, A. M., Stoyanovskii, V. O., Slavinskaya, E. M., Mishakov, I. V., Shubin, Y. V. Catalytic Purification of Exhaust Gases Over Pd–Rh Alloy Catalysts // *Top. Catal.* – 2013. – Vol. 56. – N 11. – P. 1008–1014.
143. Чуракова, Е. М., Бадмаев, С. Д., Снытников, П. В., Губанов, А. И., Филатов, Е. Ю., Плюснин, П. Е., Беляев, В. Д., Корнев, С. В., Собянин, В. А. Биметаллические Rh-Co/ZrO₂ катализаторы паровой конверсии этанола в водородсодержащий газ // *Кинетика и катализ.* – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 923–928.
144. Bulushev, D. A., Beloshapkin, S., Plyusnin, P. E., Shubin, Y. V., Bukhtiyarov, V. I., Korenev, S. V., Ross, J. R. H. Vapour phase formic acid decomposition over PdAu/ γ -Al₂O₃ catalysts: Effect of composition of metallic particles // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 299. – P. 171–180.
145. Haruta, M., Yamada, N., Kobayashi, T., Iijima, S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115. – N 2. – P. 301–309.
146. Haruta, M., Ueda, A., Tsubota, S., Torres Sanchez, R. M. Low-temperature catalytic combustion of methanol and its decomposed derivatives over supported gold catalysts // *Catal. Today.* – 1996. – Vol. 29. – N 1–4. – P. 443–447.
147. Zhang, J., Wang, Y., Chen, B., Li, C., Wu, D., Wang, X. Selective oxidation of CO in hydrogen rich gas over platinum–gold catalyst supported on zinc oxide for potential application in fuel cell // *Energy Convers. Manag.* – 2003. – Vol. 44. – N 11. – P. 1805–1815.
148. Mozer, T. S., Dziuba, D. A., Vieira, C. T. P., Passos, F. B. The effect of copper on the selective carbon monoxide oxidation over alumina supported gold catalysts // *J. Power Sources.* – 2009. – Vol. 187. – N 1. – P. 209–215.
149. Liu, X., Wang, A., Li, L., Zhang, T., Mou, C.-Y., Lee, J.-F. Structural changes of Au–Cu bimetallic catalysts in CO oxidation: In situ XRD, EPR, XANES, and FT-IR characterizations // *J. Catal.* – 2011. – Vol. 278. – N 2. – P. 288–296.
150. Liu, X., Wang, A., Zhang, T., Su, D.-S., Mou, C.-Y. Au–Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for CO oxidation: Effects of Au/Cu ratios. // *Catal. Today.* – 2011. – Vol. 160. – N 1. – P. 103–108.
151. Liao, X., Chu, W., Dai, X., Pitchon, V. Bimetallic Au–Cu supported on ceria for PROX reaction:

- Effects of Cu/Au atomic ratios and thermal pretreatments. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – Vol. 142–143. – P. 25–37.
152. Liao, X., Liu, Y., Chu, W., Sall, S., Petit, C., Pitchon, V., Caps, V. Promoting effect of AuCu alloying on Au-Cu/CeO₂-catalyzed CO oxidation: A combined kinetic and in situ DRIFTS study // *J. Catal.* – 2020. – Vol. 382. – P. 329–338.
153. Fonseca, J. D. S. L., Ferreira, H. S., Bion, N., Pirault-Roy, L., Rangel, M. D. C., Duprez, D., Epron, F. Cooperative effect between copper and gold on ceria for CO-PROX reaction // *Catal. Today.* – 2012. – Vol. 180. – N 1. – P. 34–41.
154. Laguna, O. H., Hernández, W. Y., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. Gold supported on CuO_x/CeO₂ catalyst for the purification of hydrogen by the CO preferential oxidation reaction (PROX). // *Fuel.* – 2014. – Vol. 118. – P. 176–185.
155. Li, X., Fang, S. S. S., Teo, J., Foo, Y. L., Borgna, A., Lin, M., Zhong, Z. Activation and deactivation of Au-Cu/SBA-15 catalyst for preferential oxidation of CO in H₂-Rich Gas // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. – N 3. P. 360-369.
156. Teng, Y., Sakurai, H., Ueda, A., Kobayashi, T. Oxidative removal of CO contained in hydrogen by using metal oxide catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1999. – Vol. 24. – N 4. – P. 355–358.
157. Sekizawa, K., Yano, S., Eguchi, K., Arai, H. Selective removal of CO in methanol reformed gas over Cu-supported mixed metal oxides // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – Vol. 169. – N 2. – P. 291–297.
158. Utaka, T., Sekizawa, K., Eguchi, K. CO removal by oxygen-assisted water gas shift reaction over supported Cu catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2000. – Vol. 194–195. – P. 21–26.
159. Cheng, W.-H. Selective CO oxidation in presence of H₂ over Cu/Cr/Ba catalysts. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1996. – Vol. 58. – N 2. – P. 329–334.
160. Güldür, Ç., Balıkcı, F. Selective carbon monoxide oxidation over Ag-based composite oxides // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2002. – Vol. 27. – N 2. – P. 219–224.
161. Zhou, G., Jiang, Y., Xie, H., Qiu, F. Non-noble metal catalyst for carbon monoxide selective oxidation in excess hydrogen // *Chem. Eng. J.* – 2005. – Vol. 109. – N 1–3. – P. 141–145.
162. Omata, K., Takada, T., Kasahara, S., Yamada, M. Active site of substituted cobalt spinel oxide for selective oxidation of COH₂. Part II. // *Appl. Catal. A Gen.* – 1996. – Vol. 146. – N 2. – P. 255–267.
163. Avgouropoulos, G., Ioannides, T. Effect of synthesis parameters on catalytic properties of CuO-CeO₂ // *Appl. Catal. B Environ.* – 2006. – Vol. 67. – N 1–2. – P. 1–11.
164. Papavasiliou, J., Avgouropoulos, G., Ioannides, T. In situ combustion synthesis of structured Cu-Ce-O and Cu-Mn-O catalysts for the production and purification of hydrogen // *Appl. Catal. B Environ.* – 2006. – Vol. 66. – N 3–4. – P. 168–174.
165. Avgouropoulos, G., Papavasiliou, J., Ioannides, T. PROX reaction over CuO–CeO₂ catalyst with

- reformat gas containing methanol // *Catal. Commun.* – 2008. – Vol. 9. – N 7. – P. 1656–1660.
166. Marbán, G., Fuertes, A. B. Highly active and selective $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ catalyst prepared by a single-step citrate method for preferential oxidation of carbon monoxide // *Appl. Catal. B Environ.* – 2005. – Vol. 57. – N 1. – P. 43–53.
167. Liu, Y., Fu, Q., Stephanopoulos, M. F. Preferential oxidation of CO in H_2 over CuO-CeO_2 catalysts. // *Catal. Today.* – 2004. – Vol. 93–95. – P. 241–246.
168. Gamarra, D., Fernández-García, M., Belver, C., Martínez-Arias, A. Operando DRIFTS and XANES Study of Deactivating Effect of CO_2 on a $\text{Ce}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_2$ CO-PROX Catalyst // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – Vol. 114. – N 43. – P. 18576–18582.
169. Gamarra, D., Cámara, A. L., Monte, M., Rasmussen, S. B., Chinchilla, L. E., Hungría, A. B., Munuera, G., Gyorffy, N., Schay, Z., Corberán, V. C., Conesa, J. C., Martínez-Arias, A. Preferential oxidation of CO in excess H_2 over CuO/CeO_2 catalysts: Characterization and performance as a function of the exposed face present in the CeO_2 support. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – Vol. 130–131. – P. 224–238.
170. Gamarra, D., Belver, C., Fernández-García, M., Martínez-Arias, A. Selective CO Oxidation in Excess H_2 over Copper–Ceria Catalysts: Identification of Active Entities/Species // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – N 40. – P. 12064–12065.
171. Gamarra, D., Munuera, G., Hungría, A. B., Fernández-García, M., Conesa, J. C., Midgley, P. A., Wang, X. Q., Hanson, J. C., Rodríguez, J. A., Martínez-Arias, A. Structure–Activity Relationship in Nanostructured Copper–Ceria-Based Preferential CO Oxidation Catalysts // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – N 29. – P. 11026–11038.
172. Gamarra, D., Martínez-Arias, A. Preferential oxidation of CO in rich H_2 over CuO/CeO_2 : Operando-DRIFTS analysis of deactivating effect of CO_2 and H_2O // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 263. – N 1. – P. 189–195.
173. Martínez-Arias, A., Gamarra, D., Hungría, A. B., Fernández-García, M., Munuera, G., Hornés, A., Bera, P., Conesa, J. C., Cámara, A. L. Characterization of active sites/entities and redox/catalytic correlations in copper-ceria-based catalysts for preferential oxidation of CO in H_2 -rich streams // *Catalysts.* – 2013. – Vol. 3. – N 2. – P. 378–400.
174. Martínez-Arias, A., Fernández-García, M., Gálvez, O., Coronado, J. M., Anderson, J. A., Conesa, J. C., Soria, J., Munuera, G. Comparative Study on Redox Properties and Catalytic Behavior for CO Oxidation of CuO/CeO_2 and CuO/ZrCeO_4 Catalysts // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 195. – N 1. – P. 207–216.
175. Kim, D. H., Cha, J. E. A CuO-CeO_2 mixed-oxide catalyst for CO clean-up by selective oxidation in hydrogen-rich mixtures // *Catal. Letters.* – 2003. – Vol. 86. – P. 107–112.
176. Park, J. W., Jeong, J. H., Yoon, W. L., Kim, C. S., Lee, D. K., Park, Y. K., Rhee, Y. W. Selective

oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu-Ce catalyst promoted with transition metals. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – N 2. – P. 209–220.

177. Lee, H. C., Kim, D. H. Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ catalyst in H₂ mixtures with CO₂ and H₂O // *Catal. Today*. – 2008. – Vol. 132. – N 1–4. – P. 109–116.

178. Sedmak, G., Hocevar, S., Levec, J. Kinetics of selective CO oxidation in excess of H₂ over the nanostructured Cu_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-y} catalyst // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 213. – N 2. – P. 135–150.

179. Polster, C. S., Nair, H., Baertsch, C. D. Study of active sites and mechanism responsible for highly selective CO oxidation in H₂ rich atmospheres on a mixed Cu and Ce oxide catalyst // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 266. – N 2. – P. 308–319.

180. Afonassenko, T. N., Tsyrul'nikov, P. G., Gulyaeva, T. I., Leont'eva, N. N., Smirnova, N. S., Kochubei, D. I., Mironenko, O. O., Svintsitskii, D. A., Boronin, A. I., Kotolevich, Y. S., Suprun, E. A., Salanov, A. N. (CuO-CeO₂)/glass cloth catalysts for selective CO oxidation in the presence of H₂: The effect of the nature of the fuel component used in their surface self-propagating high-temperature synthesis on their properties // *Kinet. Catal.* – 2013. – Vol. 54. – N. 1. – P. 59–68.

181. Arango-Díaz, A., Moretti, E., Talon, A., Storaro, L., Lenarda, M., Núñez, P., Marrero-Jerez, J., Jiménez-Jiménez, J., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. Preferential CO oxidation (CO-PROX) catalyzed by CuO supported on nanocrystalline CeO₂ prepared by a freeze-drying method // *Appl. Catal. A Gen.* – 2014. – Vol. 477. – P. 54–63.

182. Cecilia, J. A., Arango-Díaz, A., Franco, F., Jiménez-Jiménez, J., Storaro, L., Moretti, E., Rodríguez-Castellón, E. CuO-CeO₂ supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H₂-rich stream // *Catal. Today*. – 2015. – Vol. 253. – P. 126–136.

183. Moreno, M., Baronetti, G., Laborde, M., Marino, F. Kinetics of preferential CO oxidation in H₂ excess (COPROX) over CuO/CeO₂ catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – N 13. – P. 3538–3542.

184. Zhang, R., Haddadin, T., Rubiano, D. P., Nair, H., Polster, C. S., Baertsch, C. D. Quantification of Reactive CO and H₂ on CuO_x-CeO₂ during CO Preferential Oxidation by Reactive Titration and Steady State Isotopic Transient Kinetic Analysis. // *ACS Catal.* – 2011. – Vol. 1. – N 5. – P. 519–525.

185. Caputo, T., Lisi, L., Pirone, R., Russo, G. On the role of redox properties of CuO/CeO₂ catalysts in the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases // *Appl. Catal. A Gen.* – 2008. – Vol. 348. – N 1. – P. 42–53.

186. Chen, C., Wang, R., Shen, P., Zhao, D., Zhang, N. Inverse CeO₂/CuO catalysts prepared from heterobimetallic metal-organic framework precursor for preferential CO oxidation in H₂-rich stream // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2015. – Vol. 40. – N 14. – P. 4830–4839.

187. Chen, S., Li, L., Hu, W., Huang, X., Li, Q., Xu, Y., Zuo, Y., Li, G. Anchoring High-

Concentration Oxygen Vacancies at Interfaces of $\text{CeO}_{2-x}/\text{Cu}$ toward Enhanced Activity for Preferential CO Oxidation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – N 41. – P. 22999–23007.

188. Hornés, A., Hungría, A. B., Bera, P., López Cámara, A., Fernández-García, M., Martínez-Arias, A., Barrio, L., Estrella, M., Zhou, G., Fonseca, J. J., Hanson, J. C., Rodriguez, J. A. Inverse CeO_2/CuO catalyst as an alternative to classical direct configurations for preferential oxidation of CO in hydrogen-rich stream. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – N1. – P. 34–35

189. Gamarra, D., Hornés, A., Koppány, Z., Schay, Z., Munuera, G., Soria, J., Martínez-Arias, A. Catalytic processes during preferential oxidation of CO in H_2 -rich streams over catalysts based on copper–ceria // *J. Power Sources*. – 2007. – Vol. 169. – N 1. – P. 110–116.

190. Reyes-Carmona, Á., Arango-Díaz, A., Moretti, E., Talon, A., Storaro, L., Lenarda, M., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E. CuO/CeO_2 supported on Zr doped SBA-15 as catalysts for preferential CO oxidation (CO-PROX) // *J. Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – N 9. – P. 4382–4387.

191. Chen, Y., Liaw, B., Chang, W., Huang, C. Selective oxidation of CO in excess hydrogen over $\text{CuO}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ catalysts. // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – N. 17. – P. 4550–4558.

192. Choi, H., Kim, J., Choung, S.-J., Kim, J., Othman, M. R. Complete removal of carbon monoxide by functional nanoparticles for hydrogen fuel cell application // *Chem. Eng. Sci.* – 2017. – Vol. 172. – P. 688–693.

193. Sedmak, G., Hočevár, S., Levec, J. Transient kinetic model of CO oxidation over a nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-y}$ catalyst. // *J. Catal.* – 2004. – Vol. 222. – N 1. – P. 87–99.

194. Sedmak, G., Hočevár, S., Levec, J. CO Oxidation Kinetics over a Nanostructured $\text{Cu}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-y}$ Catalyst: A CO/O_2 Concentration Cycling Study // *Top. Catal.* – 2004. – Vol. 30–31. – P. 445–449.

195. Marban, G., Lopez, I., Valdessolis, T., Fuertes, A. Highly active structured catalyst made up of mesoporous Co_3O_4 nanowires supported on a metal wire mesh for the preferential oxidation of CO // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – N 22. – P. 6687–6695.

196. Chin, P., Sun, X., Roberts, G. W., Spivey, J. J. Preferential oxidation of carbon monoxide with iron-promoted platinum catalysts supported on metal foams // *Appl. Catal. A Gen.* – 2006. – Vol. 302. – N 1. – P. 22–31.

197. Kolb, G., Hessel, V. Micro-structured reactors for gas phase reactions. // *Chem. Eng. J.* – 2004. – Vol. 98. – N 1–2. – P. 1–38.

198. Ребров, Е. В. Теоретические основы разработки микроструктурированных реакторов для каталитических процессов: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.17.08 / Ребров Евгений Викторович. – Тверь, 2012. – 40 с.

199. Maehara, S., Taneda, M., Kusakabe, K. Catalytic synthesis of hydrogen peroxide in microreactors // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2008. – Vol. 86. – N 4. – P. 410–415.

200. Microreactor Technology and Process Intensification / Jarosch, K. T., Tonkovich, A. L. Y., Perry, S. T., Kuhlmann, D., Wang, Y. Microchannel Reactors for Intensifying Gas-to-Liquid Technology // ACS Symposium Series. - 2005. - Vol. 914. Chapter 16.– P. 258–272.
201. Tamagawa, O., Muto, A. Development of cesium ion extraction process using a slug flow microreactor // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 167. – N 2–3. – P. 700–704.
202. Bonneil, E., Mercier, M., Waldron, K. C. Reproducibility of a solid-phase trypsin microreactor for peptide mapping by capillary electrophoresis // Anal. Chim. Acta. – 2000. – Vol. 404. – N 1. – P. 29–45.
203. Schäpper, D., Stocks, S. M., Szita, N., Lantz, A. E., Gernaey, K. V. Development of a single-use microbioreactor for cultivation of microorganisms // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 160. – N 3. – P. 891–898.
204. Lerou, J. J., Tonkovich, A. L., Silva, L., Perry, S., McDaniel, J. Microchannel reactor architecture enables greener processes // Chem. Eng. Sci. – 2010. – Vol. 65. – N 1. – P. 380–385.
205. Jensen, K. F. Microchemical systems: Status, challenges, and opportunities. // AIChE J. – 1999. – Vol. 45. – N 10. – P. 2051–2054.
206. Quiram, D. J., Hsing, I.-M., Franz, A. J., Jensen, K. F., Schmidt, M. A. Design issues for membrane-based, gas phase microchemical systems // Chem. Eng. Sci. – 2000. – Vol. 55. – N 16. – P. 3065–3075.
207. Kestenbaum, H., Lange de Oliveira, A., Schmidt, W., Schüth, F., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Löwe, H., Richter, T. Synthesis of ethylene oxide in a catalytic microreactor system // Stud. Surf. Sci. Catal. – 2000. – P. 2741–2746.
208. Kestenbaum, H., Lange de Oliveira, A., Schmidt, W., Schüth, F., Ehrfeld, W., Gebauer, K., Löwe, H., Richter, T., Lebiez, D., Untiedt, I., Züchner, H. Silver-Catalyzed Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide in a Microreaction System // Ind. Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41. – N 4. – P. 710–719.
209. Divins, N. J., López, E., Roig, M., Trifonov, T., Rodríguez, A., Rivera, F. G. De, Rodríguez, L. I., Seco, M., Rossell, O., Llorca, J. A million-channel CO-PrOx microreactor on a fingertip for fuel cell application // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 167. – N 2–3. – P. 597–602.
210. Kolb, G., Hessel, V., Cominos, V., Hofmann, C., Löwe, H., Nikolaidis, G., Zapf, R., Ziogas, A., Delsman, E. R., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C., de la Iglesia, O., Mallada, R., Santamaria, J. Selective oxidations in micro-structured catalytic reactors—For gas-phase reactions and specifically for fuel processing for fuel cells // Catal. Today. – 2007. – Vol. 120. – N 1. – P. 2–20.
211. Kolb, G., Cominos, V., Hofmann, C., Pennemann, H., Schürer, J., Tiemann, D., Wichert, M., Zapf, R., Hessel, V., Löwe, H. Integrated Microstructured Fuel Processors for Fuel Cell Applications. // Chem. Eng. Res. Des. – 2005. – Vol. 83. – N 6. – P. 626–633.

212. Makarshin, L., Andreev, D., Gribovskiy, A., Parmon, V. Influence of the microchannel plates design on the efficiency of the methanol steam reforming in microreactors // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – N 16. – P. 3864–3869.
213. Gribovskiy, A. G., Makarshin, L. L., Andreev, D. V., Klenov, S. P., Parmon, V. N. A compact highly efficient multichannel reactor with a fixed catalyst bed to produce hydrogen via methanol steam reforming // *Chem. Eng. J.* – 2013. – Vol. 231. – P. 497–501.
214. Tonkovich, A. Y., Perry, S., Wang, Y., Qiu, D., Laplante, T., Rogers, W. A. MicroChannel process technology for compact methane steam reforming. // *Chem. Eng. Sci.* – 2004. - Vol. 59. -N 22. - P.4819-4824.
215. Cantu-Perez, A., Barrass, S., Gavriilidis, A. Residence time distributions in microchannels: Comparison between channels with herringbone structures and a rectangular channel // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 160. – N 3. – P. 834–844.
216. Köhler, J. M., Schleiff, B., Schneider, S., Boskovic, D., Henkel, T., Groß, G. A. Characterization of viscosity dependent residence time distribution in the static micromixer Statmix6 // *Chem. Eng. J.* – 2010. – Vol. 160. – N 3. – P. 845–851.
217. Yu, X., Tu, S.-T., Wang, Z., Qi, Y. Development of a microchannel reactor concerning steam reforming of methanol // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 116. – N 2. – P. 123–132.
218. Cominos, V., Hessel, V., Hofmann, C., Kolb, G., Zapf, R., Ziogas, A., Delsman, E. R., Schouten, J. C. Selective oxidation of carbon monoxide in a hydrogen-rich fuel cell feed using a catalyst coated microstructured reactor // *Catal. Today*. – 2005. – Vol. 110. – N 1–2. – P. 140–153.
219. Rebrov, E. V., Kuznetsov, S. A., de Croon, M. H. J. M., Schouten, J. C. Study of the water-gas shift reaction on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}$ catalytic coatings for application in microstructured fuel processors // *Catal. Today*. – 2007. – Vol. 125. – N 1–2. – P. 88–96.
220. Men, Y., Kolb, G., Zapf, R., Tiemann, D., Wichert, M., Hessel, V., Löwe, H. A complete miniaturized microstructured methanol fuel processor/fuel cell system for low power applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – N 4. – P. 1374–1382.
221. Kolb, G., Schürer, J., Tiemann, D., Wichert, M., Zapf, R., Hessel, V., Löwe, H. Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors // *J. Power Sources*. – 2007. – Vol. 171. – N 1. – P. 198–204.
222. O'Connell, M., Kolb, G., Schelhaas, K.-P., Schuerer, J., Tiemann, D., Keller, S., Reinhard, D., Hessel, V. Investigation on the Combined Operation of Water Gas Shift and Preferential Oxidation Reactor System on the kW Scale // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2010. – Vol. 49. – N 21. – P. 10917–10923.
223. Srinivas, S., Dhingra, A., Im, H., Gulari, E. A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation: Performance comparison with a tubular packed-bed microreactor // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. - Vol. 274. - N 1-2. - P. 285-293.

224. Cruz, S., Sanz, O., Poyato, R., Laguna, O. H., Echave, F. J., Almeida, L. C., Centeno, M. A., Arzamendi, G., Gandia, L. M., Souza-Aguiar, E. F., Montes, M., Odriozola, J. A. Design and testing of a microchannel reactor for the PROX reaction // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 167. – N 2–3. – P. 634–642.
225. Kim, T., Kwon, S. Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production // *J. Micromechanics Microengineering.* – 2006. – Vol. 16. – N 9. – P. 1760.
226. Kwon, O. J., Hwang, S.-M., Chae, J. H., Kang, M. S., Kim, J. J. Performance of a miniaturized silicon reformer-PrOx-fuel cell system // *J. Power Sources.* – 2007. – Vol. 165. – N 1. – P. 342–346.
227. Wichert, M., Men, Y., O'Connell, M., Tiemann, D., Zapf, R., Kolb, G., Butschek, S., Frank, R., Schiegl, A. Self-sustained operation and durability testing of a 300 W-class micro-structured LPG fuel processor // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – N 5. – P. 3496–3504.
228. Kolb, G., Baier, T., Schürer, J., Tiemann, D., Ziogas, A., Specchia, S., Galletti, C., Germani, G., Schuurman, Y. A micro-structured 5kW complete fuel processor for iso-octane as hydrogen supply system for mobile auxiliary power units Part II—Development of water–gas shift and preferential oxidation catalysts reactors and assembly of the fuel processor // *Chem. Eng. J.* – 2008. – Vol. 138. – N 1–3. – P. 474–489.
229. Kolb, G., Hofmann, C., O'Connell, M., Schürer, J. Microstructured reactors for diesel steam reforming, water-gas shift and preferential oxidation in the kiloWatt power range. // *Catal. Today.* – 2009. – Vol. 147. – P. S176–S184.
230. Delsman, E. R., Laarhoven, B. J. P. F., De Croon, M. H. J. M., Kramer, G. J., Schouten, J. C. Comparison Between Conventional Fixed-Bed and Microreactor Technology for a Portable Hydrogen Production Case // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2005. – Vol. 83. – N 9. – P. 1063–1075.
231. Sebastian, V., Irusta, S., Mallada, R., Santamaría, J. Microreactors with Pt/zeolite catalytic films for the selective oxidation of CO in simulated reformer streams // *Catal. Today.* – 2009. – Vol. 147. – P. S10–S16.
232. Delsman, E. R., de Croon, M. H. J. M., Kramer, G. J., Cobden, P. D., Hofmann, C., Cominos, V., Schouten, J. C. Experiments and modelling of an integrated preferential oxidation–heat exchanger microdevice // *Chem. Eng. J.* – 2004. – Vol. 101. – N 1–3. – P. 123–131.
233. Delsman, E. R., De Croon, M. H. J. M., Pierik, A., Kramer, G. J., Cobden, P. D., Hofmann, C., Cominos, V., Schouten, J. C. Design and operation of a preferential oxidation microdevice for a portable fuel processor // *Chem. Eng. Sci.* – 2004. – Vol. 59. – N 22–23. – P. 4795–4802.
234. Chen, G., Yuan, Q., Li, H., Li, S. CO selective oxidation in a microchannel reactor for PEM fuel cell // *Chem. Eng. J.* – 2004. – Vol. 101. – N 1–3. – P. 101–106.
235. Galletti, C., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. CO preferential oxidation in H₂-rich gas for

fuel cell applications: Microchannel reactor performance with Rh-based catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2008. – Vol. 33. – N 12. – P. 3045–3048.

236. Goerke, O., Pfeifer, P., Schubert, K. Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – Vol. 263. – N 1. – P. 11–18.

237. Laguna, O. H., Ngassa, E. M., Oraá, S., Álvarez, A., Domínguez, M. I., Romero-Sarria, F., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Centeno, M. A., Odriozola, J. A. Preferential oxidation of CO (CO-PROX) over CuO_x/CeO₂ coated microchannel reactor // *Catal. Today*. – 2012. – Vol. 180. – N 1. – P. 105–110.

238. Laguna, O. H., Domínguez, M. I., Oraá, S., Navajas, A., Arzamendi, G., Gandía, L. M., Centeno, M. A., Montes, M., Odriozola, J. A. Influence of the O₂/CO ratio and the presence of H₂O and CO₂ in the feed-stream during the preferential oxidation of CO (PROX) over a CuO_x/CeO₂-coated microchannel reactor // *Catal. Today*. – 2013. – Vol. 203. – P. 182–187.

239. Kimura, M., Miyao, T., Komori, S., Chen, A., Higashiyama, K., Yamashita, H., Watanabe, M. Selective methanation of CO in hydrogen-rich gases involving large amounts of CO₂ over Ru-modified Ni-Al mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – Vol. 379. – N 1–2. – P. 182–187.

240. Chen, A., Miyao, T., Higashiyama, K., Yamashita, H., Watanabe, M. High catalytic performance of ruthenium-doped mesoporous nickel-aluminum oxides for selective CO methanation. // *Angew. Chemie - Int. Ed.* – 2010. - Vol. 49. - N 51. - P. 9895-9898.

241. Liu, Q., Dong, X., Mo, X., Lin, W. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst // *J. Nat. Gas Chem.* – 2008. – Vol. 17. – N 3. – P. 268–272.

242. Dai, X., Liang, J., Ma, D., Zhang, X., Zhao, H., Zhao, B., Guo, Z., Kleitz, F., Qiao, S. Large-pore mesoporous RuNi-doped TiO₂–Al₂O₃ nanocomposites for highly efficient selective CO methanation in hydrogen-rich reformat gases // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – Vol. 165. – P. 752–762.

243. Xiong, J., Dong, X., Li, L. CO selective methanation in hydrogen-rich gas mixtures over carbon nanotube supported Ru-based catalysts // *J. Nat. Gas Chem.* – 2012. – Vol. 21. – N 4. – P. 445–451.

244. Xiong, J., Dong, X., Song, Y., Dong, Y. A high performance Ru–ZrO₂/carbon nanotubes–Ni foam composite catalyst for selective CO methanation // *J. Power Sources*. – 2013. – Vol. 242. – P. 132–136.

245. Yoshida, H., Watanabe, K., Iwasa, N., Fujita, S., Arai, M. Selective methanation of CO in H₂ - rich gas stream by synthetic nickel-containing smectite based catalysts. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – Vol. 162. – P. 93–97.

246. Ping, D., Zhao, H., Dong, X. Ni-doped TiO₂ nanotubes supported Ru catalysts for CO selective methanation in H₂-rich reformat gases // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2018. – Vol. 124. – N 2. – P. 619–631.

247. Pat. 3615164 United States of America. Baker, B., Huebler, J., Linden, H., Meek, J. Process for selective removal by methanation of carbon monoxide from a mixture of gases containing carbon dioxide. - Publ. 26. 10.1971, Official Gazette of the US Pat. Office, Vol. 891.
248. Rehmat, A., Randhava, S. S. Selective Methanation of Carbon Monoxide // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1970. – Vol. 9. – N 4. – P. 512–515.
249. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance // Appl. Catal. A Gen. – 2008. – Vol. 344. – N 1–2. – P. 45–54.
250. Kramer, M., Duisberg, M., Stowe, K., Maier, W. Highly selective CO methanation catalysts for the purification of hydrogen-rich gas mixtures // J. Catal. – 2007. – Vol. 251. – N 2. – P. 410–422.
251. Dagle, R. A., Karim, A., Li, G., Su, Y., King, D. L. Syngas Conditioning // Fuel Cells Technol. Fuel Process. – 2011. – P. 361–408.
252. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Chemical Reaction Engineering and Catalysis Issues in Distributed Power Generation Systems // Ind. Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50. – N 2. – P. 523–530.
253. Голосман, Е. З., Ефремов, В. Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода. // Катализ в промышленности. – 2012. – N 5. – С. 36–55.
254. Голосман, Е. З., Ефремов, В. Н., Крейнделъ, А. М., Соболевский, В. С., Якерсон, В. И. Гидрирование оксидов углерода (метанирование). Сообщение 1. Синтез и характеристики никелевых катализаторов на различных носителях // Химическая промышленность. – 1997. – Т. 2. – С. 22–33.
255. Голосман, Е. З., Ефремов, В. Н., Крейнделъ, А. М., Соболевский, В. С., Якерсон, В. И. Гидрирование оксидов углерода (метанирование). Сообщение 2. Активность никелевых промышленных катализаторов метанирования серии НКМ и их эксплуатация // Химическая промышленность. – 1997. – Т. 3. – С. 27–36.
256. Минюкова, Т. П., Баронская, Н. А., Хасин, А. А., Юрьева, Т. М. Разработка Cu и Ni-содержащих структурированных катализаторов для очистки H₂-содержащего газа от монооксида углерода паровой конверсией и предпочтительным гидрированием. // Катализ в промышленности. – 2008. – Спецвыпуск. – С. 24–30.
257. Takenaka, S., Shimizu, T., Otsuka, K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – Vol. 29. – N 10. – P. 1065–1073.
258. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts // Appl. Catal. B Environ. – 2009. – Vol. 88. – N 3–4. – P. 470–478.
259. Urasaki, K., Endo, K., Takahiro, T., Kikuchi, R., Kojima, T., Satokawa, S. Effect of Support

Materials on the Selective Methanation of CO over Ru Catalysts // *Top. Catal.* – 2010. – Vol. 53. – N 7–10. – P. 707–711.

260. Galletti, C., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. CO Methanation as Alternative Refinement Process for CO Abatement in H₂-Rich Gas for PEM Applications. // *Int. J. Chem. React. Eng.* – 2007. – Vol. 5. – N. 1.

261. Mi, W., Su, Q., Feng, J., Dang, Y. Effect of Preparation Conditions on the Performance of CO Preferential Methanation Catalyst* // *Phys. Procedia.* – 2012. – Vol. 25. – P. 1285–1291.

262. Galletti, C., Specchia, S., Specchia, V. CO selective methanation in H₂-rich gas for fuel cell application: Microchannel reactor performance with Ru-based catalysts // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 167. – N 2–3. – P. 616–621.

263. Djinović, P., Galletti, C., Specchia, S., Specchia, V. Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H₂-rich gases. // *Catal. Today.* – 2011. – Vol. 164. – N 1. – P. 282–287.

264. Djinović, P., Galletti, C., Specchia, S., Specchia, V. CO Methanation Over Ru–Al₂O₃ Catalysts: Effects of Chloride Doping on Reaction Activity and Selectivity // *Top. Catal.* – 2011. – Vol. 54. – N 16–18. – P. 1042–1053.

265. Jiménez, V., Sánchez, P., Panagiotopoulou, P., Valverde, J. L., Romero, A. Methanation of CO, CO₂ and selective methanation of CO, in mixtures of CO and CO₂, over ruthenium carbon nanofibers catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2010. – Vol. 390. – N 1–2. – P. 35–44.

266. Tada, S., Kikuchi, R., Urasaki, K., Satokawa, S. Effect of reduction pretreatment and support materials on selective CO methanation over supported Ru catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* – 2011. – Vol. 404. – N 1–2. – P. 149–154.

267. Tada, S., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., Ted Oyama, S., Satokawa, S. Effect of metal addition to Ru/TiO₂ catalyst on selective CO methanation. // *Catal. Today.* – 2014. – Vol. 232. – P. 16–21.

268. Liu, Q., Dong, X., Liu, Z. Performance of Ni/Nano-ZrO₂ Catalysts for CO Preferential Methanation // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2014. – Vol. 22. – N. 2. – P. 131–135.

269. Men, Y., Kolb, G., Zapf, R., Hessel, V., Löwe, H. Selective methanation of carbon oxides in a microchannel reactor—Primary screening and impact of gas additives // *Catal. Today.* – 2007. – Vol. 125. – N 1–2. – P. 81–87.

270. Krämer, M., Stöwe, K., Duisberg, M., Müller, F., Reiser, M., Sticher, S., Maier, W. F. The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst // *Appl. Catal. A Gen.* – 2009. – Vol. 369. – N 1–2. – P. 42–52.

271. Liu, Q., Dong, X., Song, Y., Lin, W. Removal of CO from reformed fuels by selective methanation over Ni-B-Zr-O δ catalysts // *J. Nat. Gas Chem.* – 2009. – Vol. 18. – N 2. – P. 173–178.

272. Liu, Q., Liao, L., Liu, Z., Dong, X. Effect of ZrO₂ Crystalline Phase on the Performance of Ni-

- B/ZrO₂ Catalyst for the CO Selective Methanation. // Chinese J. Chem. Eng. – 2011. – Vol. 19. – N 3. – P. 434–438.
273. Liu, Q. H., Dong, X. F., Lin, W. M. Highly selective CO methanation over amorphous Ni–Ru–B/ZrO₂ catalyst // Chinese Chem. Lett. – 2009. – Vol. 20. – N 8. – P. 889–892.
274. Liu, Q., Liu, Z., Liao, L., Dong, X. Selective CO methanation over amorphous Ni–Ru–B/ZrO₂ catalyst for hydrogen-rich gas purification // J. Nat. Gas Chem. – 2010. – Vol. 19. – N 5. – P. 497–502.
275. Miyao, T., Tanaka, J., Shen, W., Hayashi, K., Higashiyama, K., Watanabe, M. Catalytic activity and durability of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation. // Catal. Today. – 2015. – Vol. 251. – P. 81–87.
276. Miyao, T., Sakurabayashi, S., Shen, W., Higashiyama, K., Watanabe, M. Preparation and catalytic activity of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation // Catal. Commun. – 2015. – Vol. 58. – P. 93–96.
277. Tada, S., Kikuchi, R., Takagaki, A., Sugawara, T., Oyama, S. T., Urasaki, K., Satokawa, S. Study of RuNi/TiO₂ catalysts for selective CO methanation // Appl. Catal. B Environ. – 2013. – Vol. 140–141. – P. 258–264.
278. Tada, S., Kikuchi, R., Wada, K., Osada, K., Akiyama, K., Satokawa, S., Kawashima, Y. Long-term durability of Ni/TiO₂ and Ru–Ni/TiO₂ catalysts for selective CO methanation // J. Power Sources. – 2014. – Vol. 264. – P. 59–66.
279. Urasaki, K., Tanpo, Y., Nagashima, Y., Kikuchi, R., Satokawa, S. Effects of preparation conditions of Ni/TiO₂ catalysts for selective CO methanation in the reformat gas. // Appl. Catal. A Gen. – 2013. – Vol. 452. – P. 174–178.
280. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalyst: Identification of Active Surface Species and Reaction Pathways // J. Phys. Chem. C. – 2011. – Vol. 115. – N 4. – P. 1220–1230.
281. Panagiotopoulou, P., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst // Catal. Today. – 2012. – Vol. 181. – N 1. – P. 138–147.
282. Panagiotopoulou, P., Verykios, X. E. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways // J. Phys. Chem. C. – 2017. – Vol. 121. – N 9. – P. 5058–5068.
283. Dagle, R. A., Wang, Y., Xia, G.-G., Strohm, J. J., Holladay, J., Palo, D. R. Selective CO methanation catalysts for fuel processing applications // Appl. Catal. A Gen. – 2007. – Vol. 326. – N 2. – P. 213–218.
284. Galletti, C., Specchia, S., Saracco, G., Specchia, V. CO-selective methanation over Ru– γ -Al₂O₃ catalysts in H₂-rich gas for PEM FC applications // Chem. Eng. Sci. – 2010. – Vol. 65. – N 1. – P. 590–596.

285. Tada, S., Kikuchi, R. Preparation of Ru nanoparticles on TiO₂ using selective deposition method and their application to selective CO methanation // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 4. – N 1. – P. 26–29.
286. Tada, S., Minori, D., Otsuka, F., Kikuchi, R., Osada, K., Akiyama, K., Satokawa, S. Effect of Ru and Ni ratio on selective CO methanation over Ru–Ni/TiO₂ // *Fuel.* – 2014. – Vol. 129. – P. 219–224.
287. Mohaideen, K. K., Kim, W., Koo, K. Y., Yoon, W. L. Highly dispersed Ni particles on Ru/NiAl catalyst derived from layered double hydroxide for selective CO methanation // *Catal. Commun.* – 2015. – Vol. 60. – P. 8–13.
288. Ping, D., Dong, X., Zang, Y., Feng, X. Highly efficient Ru/TiO₂ -NiAl mixed oxide catalysts for CO selective methanation in hydrogen-rich gas // *Int. J. Energy Res.* – 2017. – Vol. 41. – N 14. – P. 2308–2317.
289. Kumi, D. O., Phaahlamohlaka, T. N., Dlamini, M. W., Mangezvo, I. T., Mhlanga, S. D., Scurrrell, M. S., Coville, N. J. Effect of a titania covering on CNTS as support for the Ru catalysed selective CO methanation // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – Vol. 232. – P. 492–500.
290. Urasaki, K., Tanpo, Y., Takahiro, T., Christopher, J., Kikuchi, R., Kojima, T., Satokawa, S. Selective Methanation of CO in Reformate Gas over Ni/TiO₂ Catalyst // *Chem. Lett.* – 2010. – Vol. 39. – N 9. – P. 972–973.
291. Alihosseinzadeh, A., Nematollahi, B., Rezaei, M., Lay, E. N. CO methanation over Ni catalysts supported on high surface area mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO removal in H₂-rich stream // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol. 40. – N 4. – P. 1809–1819.
292. Nematollahi, B., Rezaei, M., Amini, E., Nemati Lay, E. Preparation of high surface area Ni/MgAl₂O₄ nanocatalysts for CO selective methanation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol. 43. – N 2. – P. 772–780.
293. Tada, S., Shoji, D., Urasaki, K., Shimoda, N., Satokawa, S. Physical mixing of TiO₂ with sponge nickel creates new active sites for selective CO methanation // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6. – N 11. – P. 3713–3717.
294. Shimoda, N., Shoji, D., Tani, K., Fujiwara, M., Urasaki, K., Kikuchi, R., Satokawa, S. Role of trace chlorine in Ni/TiO₂ catalyst for CO selective methanation in reformat gas // *Appl. Catal. B Environ.* – 2015. – Vol. 174–175. – P. 486–495.
295. Chen, A., Miyao, T., Higashiyama, K., Watanabe, M. High catalytic performance of mesoporous zirconia supported nickel catalysts for selective CO methanation // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 4. – N 8. – P. 2508–2511.
296. Mohaideen, K. K., Kim, W., Yoon, W. L. Highly efficient non-noble metal based nanostructured catalysts for selective CO methanation // *Catal. Commun.* – 2015. – Vol. 71. – P. 7–12.
297. Gao, Z., Wang, L., Ma, H., Li, Z. Durability of catalytic performance of the chlorine-doped

- catalyst $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{ZrO}_2$ for selective methanation of CO in H_2 -rich gas. // *Appl. Catal. A Gen.* – 2017. – Vol. 534. – P. 78–84.
298. Ping, D., Dong, X., Zang, Y., Feng, X. Highly efficient MOF-templated Ni catalyst towards CO selective methanation in hydrogen-rich reformat gases // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – Vol. 42. – N 23. – P. 15551–15556.
299. Zhang, L., Xiao, M., Gao, Z., Ma, H., Bao, L., Li, Z. CO removal via selective methanation over the catalysts Ni/ZrO_2 prepared with reduction by the wet H_2 -rich gas. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2018. – Vol. 43. – N 33. – P. 15985–15994.
300. Nematollahi, B., Rezaei, M., Lay, E. N. Preparation of highly active and stable $\text{NiO}-\text{CeO}_2$ nanocatalysts for CO selective methanation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol. 40. – N 27. – P. 8539–8547.
301. Nematollahi, B., Rezaei, M., Lay, E. N. Selective methanation of carbon monoxide in hydrogen rich stream over Ni/CeO_2 nanocatalysts // *J. Rare Earths.* – 2015. – Vol. 33. – N 6. – P. 619–628.
302. Gao, Z., Dai, Q., Ma, H., Li, Z. Ceria supported nickel catalysts for CO removal from H_2 -rich gas. // *J. Rare Earths.* – 2016. – Vol. 34. – N 12. – P. 1213–1220.
303. Gao, Z., Zhang, S., Ma, H., Li, Z. Surface composition change of chlorine-doped catalyst $\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$ in methanation reaction // *J. Rare Earths.* – 2017. – Vol. 35. – N 10. – P. 977–983.
304. Habazaki, H., Yamasaki, M., Zhang, B.-P., Kawashima, A., Kohno, S., Takai, T., Hashimoto, K. Co-methanation of carbon monoxide and carbon dioxide on supported nickel and cobalt catalysts prepared from amorphous alloys // *Appl. Catal. A Gen.* – 1998. – Vol. 172. – N 1. – P. 131–140.
305. Kim, W., Koo, K. Y., Lee, H., Shul, Y.-G., Yoon, W. L. Highly dispersed nickel catalyst promoted by precious metals for CO selective methanation // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2015. – Vol. 40. – N 32. – P. 10033–10040.
306. Li, Y., Zhang, Q., Chai, R., Zhao, G., Cao, F., Liu, Y., Lu, Y. Metal-foam-structured $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Wet chemical etching preparation and syngas methanation performance // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – Vol. 510. – P. 216–226.
307. Görke, O., Pfeifer, P., Schubert, K. Highly selective methanation by the use of a microchannel reactor // *Catal. Today.* – 2005. – Vol. 110. – N 1–2. – P. 132–139.
308. Muñoz-Murillo, A., Martínez T., L. M., Domínguez, M. I., Odriozola, J. A., Centeno, M. A. Selective CO methanation with structured $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – Vol. 236. – P. 420–427.
309. Wang, C., Ping, D., Dong, X., Dong, Y., Zang, Y. Construction of $\text{Ru}/\text{Ni}-\text{Al}-\text{oxide}/\text{Ni}$ -foam monolithic catalyst for deep-removing CO in hydrogen-rich gas via selective methanation // *Fuel Process. Technol.* – 2016. – Vol. 148. – P. 367–371.
310. Ping, D., Dong, C., Zhao, H., Dong, X. A Novel Hierarchical $\text{RuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –Carbon Nanotubes/ Ni

Foam Catalyst for Selective Removal of CO in H₂ -Rich Fuels // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2018. – Vol. 57. – N 16. – P. 5558–5567.

311. Abdel-Mageed, A. M., Eckle, S., Widmann, D., Behm, R. J. Water assisted dispersion of Ru nanoparticles: The impact of water on the activity and selectivity of supported Ru catalysts during the selective methanation of CO in CO₂-rich reformat // *J. Catal.* – 2016. – Vol. 335. – P. 79–94.

312. Eckle, S., Denkwitz, Y., Behm, R. J. Activity, selectivity, and adsorbed reaction intermediates/reaction side products in the selective methanation of CO in reformat gases on supported Ru catalysts // *J. Catal.* – 2010. – Vol. 269. – N 2. – P. 255–268.

313. Eckle, S., Anfang, H.-G., Behm, R. J. What drives the selectivity for CO methanation in the methanation of CO₂-rich reformat gases on supported Ru catalysts? // *Appl. Catal. A Gen.* – 2011. – Vol. 391. – N 1–2. – P. 325–333.

314. Eckle, S., Augustin, M., Anfang, H.-G., Behm, R. J. Influence of the catalyst loading on the activity and the CO selectivity of supported Ru catalysts in the selective methanation of CO in CO₂ containing feed gases // *Catal. Today.* – 2012. – Vol. 181. – N 1. – P. 40–51.

315. Abdel-Mageed, A. M., Eckle, S., Anfang, H. G., Behm, R. J. Selective CO methanation in CO₂-rich H₂ atmospheres over a Ru/zeolite catalyst: The influence of catalyst calcination // *J. Catal.* – 2013. – Vol. 298. – P. 148–160.

316. Abdel-Mageed, A. M., Widmann, D., Olesen, S. E., Chorkendorff, I., Biskupek, J., Behm, R. J. Selective CO Methanation on Ru/TiO₂ Catalysts: Role and Influence of Metal–Support Interactions // *ACS Catal.* – 2015. – Vol. 5. – N 11. – P. 6753–6763.

317. Abdel-Mageed, A. M., Widmann, D., Eckle, S., Behm, R. J. Improved Performance of Ru/γ-Al₂O₃ Catalysts in the Selective Methanation of CO in CO₂ -Rich Reformat Gases upon Transient Exposure to Water-Containing Reaction Gas // *ChemSusChem.* – 2015. – Vol. 8. – N 22. – P. 3869–3881.

318. Abdel-Mageed, A. M., Eckle, S., Behm, R. J. High Selectivity of Supported Ru Catalysts in the Selective CO Methanation—Water Makes the Difference // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – Vol. 137. – N 27. – P. 8672–8675.

319. Goodman, D. W., Kelley, R. D., Madey, T. E., Yates, J. T. Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst // *J. Catal.* – 1980. – Vol. 63. – N 1. – P. 226–234.

320. Kelley, R. D., Goodman, D. W. Catalytic methanation over single crystal nickel and ruthenium: Reaction kinetics on different crystal planes and the correlation of surface carbide concentration with reaction rate // *Surf. Sci.* – 1982. – Vol. 123. – N 2–3. – P. L743–L749.

321. Sehested, J., Dahl, S., Jacobsen, J., Rostrup-Nielsen, J. R. Methanation of CO over Nickel: Mechanism and Kinetics at High H₂/CO Ratios // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – N 6. – P. 2432–2438.

322. Fujita, S., Terunuma, H., Nakamura, M., Takezawa, N. Mechanisms of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1991. – Vol. 30. – N 6. – P. 1146–1151.
323. Gupta, N. M., Londhe, V. P., Kamble, V. S. Gas-Uptake, Methanation, and Microcalorimetric Measurements on the Coadsorption of CO and H₂ over Polycrystalline Ru and a Ru/TiO₂ Catalyst. // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 169. – N 2. – P. 423–437.
324. Underwood, R. P., Bennett, C. O. The CO/H₂ reaction over nickel-alumina studied by the transient method // *J. Catal.* – 1984. – Vol. 86. – N 2. – P. 245–253.
325. Legras, B., Ordonsky, V. V., Dujardin, C., Virginie, M., Khodakov, A. Y. Impact and Detailed Action of Sulfur in Syngas on Methane Synthesis on Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst // *ACS Catal.* – 2014. – Vol. 4. – N 8. – P. 2785–2791.
326. Klose, J., Baerns, M. Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. // *J. Catal.* – 1984. – Vol. 85. – N. 1. – P. 105–116.
327. Fujita, S., Nakamura, M., Doi, T., Takezawa, N. Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. // *Appl. Catal. A Gen.* – 1993. – Vol. 104. – N. 1. – P. 87–100.
328. Senanayake, S. D., Evans, J., Agnoli, S., Barrio, L., Chen, T.-L., Hrbek, J., Rodriguez, J. A. Water–Gas Shift and CO Methanation Reactions over Ni–CeO₂(111) Catalysts // *Top. Catal.* – 2011. – Vol. 54. – N 1–4. – P. 34–41.
329. Ramarosan, E., Tempere, J. F., Guilleux, M. F., Vergand, F., Roulet, H., Dufour, G. Spectroscopic characterization and reactivity study of ceria-supported nickel catalysts // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – Vol. 88. – N 8. – P. 1211.
330. Herrmann, J. M., Ramarosan, E., Tempere, J. F., Guilleux, M. F. Semiconductivity study of ceria-supported nickel related to its methanation catalytic activity // *Appl. Catal.* – 1989. – Vol. 53. – N 2–3. – P. 117–134.
331. Dalmon, J. A., Martin, G. A. The kinetics and mechanism of carbon monoxide methanation over silica-supported nickel catalysts // *J. Catal.* – 1983. – Vol. 84. – N 1. – P. 45–54.
332. Van Ho, S., Harriott, P. The kinetics of methanation on nickel catalysts // *J. Catal.* – 1980. – Vol. 64. – N 2. – P. 272–283.
333. Eckle, S., Anfang, H.-G., Behm, R. J. Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂ -Rich Reformate Gases // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – N 4. – P. 1361–1367.
334. Loc, L. C., Huan, N. M., Gaidai, N. A., Thoang, H. S., Nekrasov, N. V., Agafonov, Y. A., Lapidus, A. L. Reaction mechanism of CO methanation on nickel catalysts, as studied by isotopic and nonstationary methods // *Kinet. Catal.* – 2011. – Vol. 52. – N 5. – P. 749–755.

335. Loc, L. C., Huan, N. M., Gaidai, N. A., Thoang, H. S., Agafonov, Y. A., Nekrasov, N. V., Lapidus, A. L. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel catalysts // *Kinet. Catal.* – 2012. – Vol. 53. – N 3. – P. 384–394.
336. Mori, T., Masuda, H., Imai, H., Miyamoto, A., Baba, S., Murakami, Y. Kinetics, isotope effects, and mechanism for the hydrogenation of carbon monoxide on supported nickel catalysts // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – N 14. – P. 2753–2760.
337. Mori, T., Miyamoto, A., Niizuma, H., Takahashi, N., Hattori, T., Murakami, Y. Rate constants of surface reactions in methanation over ruthenium/alumina catalyst as determined by pulse surface reaction rate analysis // *J. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 90. – N 1. – P. 109–113.
338. Huang, C. P., Richardson, J. T. Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation // *J. Catal.* – 1978. – Vol. 51. – N 1. – P. 1–8.
339. Van Herwijnen, T., Van Doesburg, H., De Jong, W. A. Kinetics of the methanation of CO and CO₂ on a nickel catalyst // *J. Catal.* – 1973. – Vol. 28. – N 3. – P. 391–402.
340. Araki, M., Ponec, V. Methanation of carbon monoxide on nickel and nickel-copper alloys // *J. Catal.* – 1976. – Vol. 44. – N 3. – P. 439–448.
341. Peebles, D. E., Goodman, D. W., White, J. M. Methanation of carbon dioxide on Ni(100) and the effects of surface modifiers // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87. – N 22. – P. 4378–4387.
342. da Silva, D. C. D., Letichevsky, S., Borges, L. E. P., Appel, L. G. The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂ // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37. – N 11. – P. 8923–8928.
343. Ussa Aldana, P. A., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S., Roger, A. C. Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy // *Catal. Today.* – 2013. – Vol. 215. – P. 201–207.
344. Falconer, J. L., Zagli, A. E. Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst // *J. Catal.* – 1980. – Vol. 62. – N 2. – P. 280–285.
345. Weatherbee, G. D., Bartolomew, C. H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel // *J. Catal.* – 1982. – Vol. 77. – N 2. – P. 460–472.
346. Marwood, M., Doepper, R., Renken, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions The catalytic hydrogenation of CO₂ // *Appl. Catal. A Gen.* – 1997. – Vol. 151. – N 1. – P. 223–246.
347. de Leitenburg, C., Trovarelli, A., Kašpar, J. A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. // *J. Catal.* – 1997. – Vol. 166. – N 1. – P. 98–107.
348. Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., Kikuchi, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – Vol. 37. – N 7. – P. 5527–5531.

349. Pan, Q., Peng, J., Sun, T., Wang, S., Wang, S. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites // *Catal. Commun.* – 2014. – Vol. 45. – P. 74–78.
350. Zapf, R., Kolb, G., Pennemann, H., Hessel, V. Basic study of adhesion of several alumina-based washcoats deposited on stainless steel microchannels // *Chem. Eng. Technol.* – 2006. - Vol. 29. -N 12. - 1509.
351. Макотченко, Е. В., Быкова, Е. А., Семитут, Е. Ю., Шубин, Ю. В., Снытников, П. В., Плюснин, П. Е. Кристаллическая структура и термические свойства [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O // *Журн. структ. химии.* – 2011. – Т. 52. – N 5. – С. 952–958.
352. Block, B. P., Bailar, J. C. The Reaction of Gold(III) with Some Bidentate Coordinating Groups 1 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1951. – Vol. 73. – N 10. – P. 4722–4725.
353. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр. – М: Мир, 1985.- 1082 с.
354. Zadesenets, A., Filatov, E., Plyusnin, P., Baidina, I., Dalezky, V., Shubin, Y., Korenev, S., Bogomyakov, A. Bimetallic single-source precursors [M(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O (M=Pd, Pt) for the one run synthesis of CoPd and CoPt magnetic nanoalloys // *Polyhedron.* – 2011. – Vol. 30. – N 7. – P. 1305–1312.
355. Yusenko, K. V., Vasil'chenko, D. B., Zadesenets, A. V., Baidina, I. A., Shubin, Y. V., Korenev, S. V. Double complex salts [Pt(NH₃)₅Cl][M(C₂O₄)₃] nH₂O (M = Fe, Co, Cr): Synthesis and study. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 52. – N 10. – P. 1487–1491.
356. Snytnikov, P. V., Amosov, Y. I., Belyaev, V. D., Venyaminov, S. A., Gulyaev, R. V., Boronin, A. I., Sobyenin, V. A. CO removal from H₂-rich gas mixtures over Ni/CeO₂ catalysts. // *Mater. 8th Eur. Congr. Catal. "Catalysis A Key to a Richer Clean. Soc." (Europacat-VIII), Aug 26-31, 2007. - Turku, Finland, 2007.*
357. Амосов, Ю. И., Бадмаев, С. Д., Беляев, В. Д., Бризицкий, О. Ф., Кириллов, В. А., Кузин, Н. А., Кузьмин, В. А., Снытников, П. В., Собянин, В. А., Терентьев, В. Я. Получение водорода для питания топливных элементов // *Сборник трудов II Международного симпозиума по водородной энергетике. 1-2 ноября, 2007. - Москва, Россия, 2007 – С. 99–102.*
358. Porsin, A. V., Kulikov, A. V., Rogozhnikov, V. N., Serkova, A. N., Salanov, A. N., Shefer, K. I. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications // *Catal. Today.* – 2016. – Vol. 273. – P. 213–220.
359. Porsin, A. V., Rogozhnikov, V. N., Kulikov, A. V., Salanov, A. N., Serkova, A. N. Crystallization of Aluminum Hydroxide in a Sodium Aluminate Solution on a Heterogeneous Surface // *Cryst. Growth Des.* – 2017. – Vol. 17. – N 9. – P. 4730–4738.
360. Петрова, Н. И., Троицкий, Д.Ю. Новоселов, И. И., Сапрыкин, А. . Определение хлора в висмуте и его оксиде методами атомно-абсорбционной спектроскопии и лазерной масс-спектрометрии // *Неорганические материалы.* – 2015. – Т. 51. – N 6. – С. 620–624.

361. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – М: МИСИС, 1994. – 130 с.
362. Bergeret, G., Gallezot, P. Particle size and dispersion measurements. // *Handb. Heterog. Catal.* Online. – 2008. – P. 738–765.
363. Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy / Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., Bomben, K. D. – Perkin-Elmer Corp: Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992.
364. Shoynkhorova, T. B., Simonov, P. A., Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Belyaev, V. D., Ishchenko, A. V., Svintsitskiy, D. A., Sobyenin, V. A. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ} catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas // *Appl. Catal. B Environ.* – 2018. – Vol. 237. – P. 237–244.
365. Svintsitskiy, D. A., Kardash, T. Y., Slavinskaya, E. M., Stonkus, O. A., Koscheev, S. V., Boronin, A. I. The decomposition of mixed oxide Ag₂Cu₂O₃: Structural features and the catalytic properties in CO and C₂H₄ oxidation // *Appl. Surf. Sci.* – 2018. – Vol. 427. – P. 363–374.
366. Potemkin, D. I., Maslov, D. K., Loponov, K., Snytnikov, P. V., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Svintsitskiy, D. A., Sobyenin, V. A., Lapkin, A. A. Porous Nanocrystalline Silicon Supported Bimetallic Pd-Au Catalysts: Preparation, Characterization, and Direct Hydrogen Peroxide Synthesis // *Front. Chem.* – 2018. – Vol. 6. – N. MAR.
367. Потемкин, Д. И., Снытников, П. В., Пахарукова, В. П., Семин, Г. Л., Мороз, Э. М., Собынин, В. А. Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих смесей от СО, приготовленные методом Пекини // *Кинетика и катализ.* – 2010. – Т. 51. – N 1. – С. 129–135.
368. Potemkin, D. I., Filatov, E. Y., Zadesenets, A. V., Snytnikov, P. V., Shubin, Y. V., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition // *Chem. Eng. J.* – 2012. – Vol. 207–208. – P. 683–689.
369. Potemkin, D. I., Semitut, E. Y., Shubin, Y. V., Plyusnin, P. E., Snytnikov, P. V., Makotchenko, E. V., Osadchii, D. Y., Svintsitskiy, D. A., Venyaminov, S. A., Korenev, S. V., Sobyenin, V. A. Silica, alumina and ceria supported Au–Cu nanoparticles prepared via the decomposition of [Au(en)₂]₂[Cu(C₂O₄)₂]₃·8H₂O single-source precursor: Synthesis, characterization and catalytic performance in CO PROX // *Catal. Today.* – 2014. – Vol. 235. – P. 103–111.
370. Потемкин, Д. И., Сапарбаев, Э. С., Задесенец, А. В., Филатов, Е. Ю., Снытников, П. В., Собынин, В. А. Избирательное окисление СО на биметаллических катализаторах Pt_{0,5}M_{0,5} (M = Fe, Co, Ni), приготовленных из двойных комплексных солей // *Катализ в промышленности.* – 2017. – Т. 17. – N 5. – С. 383–389.
371. Потемкин, Д. И., Снытников, П. В., Семитут, Е. Ю., Плюснин, П. Е., Шубин, Ю. В.,

- Собянин, В. А. Биметаллический Au-Cu/CeO₂ катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении СО // Катализ в промышленности. – 2013. – N. 5. – С. 45–53.
372. Потемкин, Д. И., Конищева, М. В., Задесенец, А. В., Снытников, П. В., Филатов, Е. Ю., Коренев, С. В., Собянин, В. А. Биметаллический катализатор Pt_{0.5}Co_{0.5}/SiO₂: приготовление, структура и свойства в реакции избирательного окисления СО // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – N 4. – С. 499–505.
373. Пахарукова, В. П., Мороз, Э. М., Потемкин, Д. И., Снытников, П. В. Комплексное рентгенографическое исследование оксидных медноцериевых катализаторов, приготовленных методом Пекини // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – N 9. – С. 1556–1566.
374. Пат. 2336947 Российская Федерация. Цырульников, П. Г., Шляпин, Д. А., Ведягин, А. А., Шишкина, Т. А., Беляев, В. Д., Семин, Г. Л., Снытников, П. В., Собянин, В. А. / Катализатор очистки водородсодержащей газовой смеси от СО и способ его приготовления. - опубл. 27.10.2008, Бюл. №30. - 7 с.
375. Пат. 2377054 Российская Федерация. Мороз, Э. М., Пахарукова, В. П., Снытников, П. В., Стрижак, П. Е., Космамбетова, Г. Р., Гуральский, А. В., Гриценко, В. И. / Катализатор первой стадии для процесса двухстадийной очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода и способ очистки на его основе. - опубл. 27.12.2009, Бюл. №36. - 11 с.
376. Пат. 2381064 Российская Федерация. Потемкин, Д. И., Семин, Г. Л., Снытников, П. В., Собянин, В. А. / Способ приготовления катализатора и способ очистки газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 10.02.2010, Бюл. №4. - 8 с.
377. Пат. 2510620 Российская Федерация. Потемкин, Д. И., Снытников, П. В., Собянин, В. А., Семитут, Е. Ю., Плюснин, П. А., Шубин, Ю. В., Макотченко Е.В., Коренев, С. В. / Способ приготовления биметаллического катализатора окисления. - опубл. 10.04.2014, Бюл. №10. - 8 с.
378. Jung, C. R., Han, J., Nam, S. W., Lim, T.-H., Hong, S.-A., Lee, H.-I. Selective oxidation of CO over CuO-CeO₂ catalyst: effect of calcination temperature // Catal. Today. – 2004. – Vol. 93–95. – P. 183–190.
379. Bae, C. M., Ko, J. B., Kim, D. H. Selective catalytic oxidation of carbon monoxide with carbon dioxide, water vapor and excess hydrogen on CuO–CeO₂ mixed oxide catalysts // Catal. Commun. – 2005. – Vol. 6. – N 8. – P. 507–511.
380. Liu, Z., Zhou, R., Zheng, X. The preferential oxidation of CO in excess hydrogen: A study of the influence of KOH/K₂CO₃ on CuO–CeO_{2-x} catalysts // J. Mol. Catal. A Chem. – 2006. – Vol. 255. – N 1–2. – P. 103–108.
381. Liu, Z., Zhou, R., Zheng, X. Comparative study of different methods of preparing CuO-CeO₂ catalysts for preferential oxidation of CO in excess hydrogen // J. Mol. Catal. A Chem. – 2007. – Vol.

267. – N 1–2. – P. 137–142.

382. Zou, H., Dong, X., Lin, W. Selective CO oxidation in hydrogen-rich gas over CuO/CeO₂ catalysts // Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 253. – N 5. – P. 2893–2898.

383. Pintar, A., Batista, J., Hočevar, S. TPR, TPO, and TPD examinations of Cu_{0.15}Ce_{0.85}O_{2-y} mixed oxides prepared by co-precipitation, by the sol–gel peroxide route, and by citric acid-assisted synthesis // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 285. – N 1. – P. 218–231.

384. Avgouropoulos, G., Ioannides, T., Matralis, H. Influence of the preparation method on the performance of CuO–CeO₂ catalysts for the selective oxidation of CO // Appl. Catal. B Environ. – 2005. – Vol. 56. – N 1–2. – P. 87–93.

385. Ильичев, А. Н., Фирсова, А. А., Корчак, В. Н. Исследование механизма реакции окисления СО в избытке Н₂ на катализаторах CuO/CeO₂ методами ЭПР и ТПД // Кинетика и катализ. – 2006. – Т. 47. – N 4. – С. 602–609.

386. Luo, M., Ma, J., Lu, J., Song, Y., Wang, Y. High-surface area CuO–CeO₂ catalysts prepared by a surfactant-templated method for low-temperature CO oxidation // J. Catal. – 2007. – Vol. 246. – N 1. – P. 52–59.

387. Pat. 3330697 United States of America. Pechini, M. P. / Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Publ. 11. 07.1967, Official Gazette of the US Pat. Office.

388. Tsunekawa, S., Sivamohan, R., Ito, S., Kasuya, A., Fukuda, T. Structural study on monosize CeO_{2-x} nano-particles // Nanostructured Mater. – 1999. – Vol. 11. – N 1. – P. 141–147.

389. Liu, W., Flytzani-Stephanopoulos, M. Total oxidation of carbon-monoxide and methane over transition metal fluorite oxide composite catalysts. II. Catalyst characterization and reaction-kinetics // J. Catal. – 1995. – Vol. 153. – N 2. – P. 304–316.

390. Мороз, Э. М., Пахарукова, В. П., Зюзин, Д. А. Структурные особенности компонентов оксидных медно-церий-циркониевых катализаторов. // Журнал структурной химии. – 2013. – Т. 54. – N 5. – С. 855–862.

391. Zhou, K., Xu, R., Sun, X., Chen, H., Tian, Q., Shen, D., Li, Y. Favorable synergetic effects between CuO and the reactive planes of ceria nanorods // Catal. Letters. – 2005. – Vol. 101. – N 3–4. – P. 169–173.

392. Skårman, B., Wallenberg, L. R., Larsson, P.-O., Andersson, A., Bovin, J.-O., Jacobsen, S. N., Helmersson, U. Carbon Monoxide Oxidation on Copper Oxide Thin Films Supported on Corrugated Cerium Dioxide {111} and {001} Surfaces // J. Catal. – 1999. – Vol. 181. – N 1. – P. 6–15.

393. Biesinger, M. C., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., Smart, R. S. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 257. – N 3. – P. 887–898.

394. Kameoka, S., Tsai, A. P. Oxidation behavior and catalytic property of intermetallic compound AuCu // *Catal. Today.* – 2008.- Vol. 132. - N 1-4. P. 88-92.
395. Haruta, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold // *Catal. Today.* – 1997. – Vol. 36. – N 1. – P. 153–166.
396. Wang, C., Zhang, L., Liu, Y. Aluminumphosphate molecular sieves supported Pt–Co catalysts for the preferential oxidation of CO in H₂-rich gases // *Appl. Catal. B Environ.* – 2013. – Vol. 136–137. – P. 48–55.
397. Nguyen, L., Zhang, S., Yoon, S. J., Tao, F. F. Preferential Oxidation of CO in H₂ on Pure Co₃O_{4-x} and Pt/Co₃O_{4-x} // *ChemCatChem.* – 2015. - Vol. 7. - N 15. -P. 2346-2353.
398. Xu, H., Fu, Q., Guo, X., Bao, X. Architecture of Pt-Co Bimetallic Catalysts for Catalytic CO Oxidation // *ChemCatChem.* – 2012. – Vol. 4. – N 10. – P. 1645–1652.
399. Potemkin, D. I., Filatov, E. Y., Zadesenets, A. V., Sobyenin, V. A. CO preferential oxidation on Pt_{0.5}Co_{0.5} and Pt-CoO_x model catalysts: Catalytic performance and operando XRD studies // *Catal. Commun.* – 2017. – Vol. 100. – P. 232–236.
400. An, K., Alayoglu, S., Musselwhite, N., Plamthottam, S., Melaet, G., Lindeman, A. E., Somorjai, G. A. Enhanced CO Oxidation Rates at the Interface of Mesoporous Oxides and Pt Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 135. – N 44. – P. 16689–16696.
401. Машковцев, М. А., Худорожков, А. К., Бекк, И. Э., Порсин, А. В., Просвирин, И. П., Рычков, В. Н., Бухтияров, В. И. Подбор модифицирующих добавок для повышения устойчивости Pd-катализаторов дожигания метана к водяным парам // *Катализ в промышленности.* – 2011. – N 4. – С. 63–71.
402. De, S., Zhang, J., Luque, R., Yan, N. Ni-based bimetallic heterogeneous catalysts for energy and environmental applications // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – N 11. – P. 3314–3347.
403. Wang, C., Li, B., Lin, H., Yuan, Y. Carbon nanotube-supported Pt-Co bimetallic catalysts for preferential oxidation of CO in a H₂-rich stream with CO₂ and H₂O vapor. // *J. Power Sources.* – 2012. – Vol. 202. – P. 200–208.
404. López, A., Navascues, N., Mallada, R., Irusta, S. Pt-CoO_x nanoparticles supported on ETS-10 for preferential oxidation of CO reaction // *Appl. Catal. A Gen.* – 2016. – Vol. 528. – P. 86–92.
405. Furukawa, S., Ehara, K., Komatsu, T. Unique reaction mechanism of preferential oxidation of CO over intermetallic Pt₃Co catalysts: Surface-OH-mediated formation of a bicarbonate intermediate. // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. - N 6 - P.1642-1650.
406. Potemkin, D. I., Filatov, E. Y., Zadesenets, A. V., Rogozhnikov, V. N., Gerasimov, E. Y., Snytnikov, P. V., Korenev, S. V., Sobyenin, V. A. Bimetallic Pt-Co/η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh composite catalyst prepared via double complex salt [Pt(NH₃)₄][Co(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O decomposition // *Mater. Lett.* – 2019. – Vol. 236. – P. 109–111.

407. Ren, S., Hong, X. CO selective oxidation in hydrogen-rich gas over platinum catalysts. // Fuel Process. Technol. – 2007. - Vol. 88. - N 4. - P. 383-386.
408. Fu, Q., Li, W.-X., Yao, Y., Liu, H., Su, H.-Y., Ma, D., Gu, X.-K., Chen, L., Wang, Z., Zhang, H., Wang, B., Bao, X. Interface-Confined Ferrous Centers for Catalytic Oxidation. // Science. – 2010. – Vol. 328. – N. 5982. – P. 1141–1144.
409. Snytnikov, P. V., Popova, M. M., Men, Y., Rebrov, E. V., Kolb, G., Hessel, V., Schouten, J. C., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over a copper-cerium oxide catalyst in a microchannel reactor // Appl. Catal. A Gen. – 2008. – Vol. 350. – N 1. -P. 53-62.
410. Snytnikov, P. V., Potemkin, D. I., Rebrov, E. V., Sobyenin, V. A., Hessel, V., Schouten, J. C. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO_{2-x} catalytic coating for preferential CO oxidation // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 160. – N 3. - P 923-929.
411. Потемкин, Д. И., Снытников, П. В., Беляев, В. Д., Собянин, В. А. Влияние внутренней диффузии на процесс избирательного окисления СО в водородсодержащей смеси на оксидном медно-цериевом катализаторе в микроканальном реакторе // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – N 1. – С. 143–148.
412. Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Belyaev, V. D., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over Cu/CeO_{2-x} catalyst: Internal mass transport limitation // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 176–177. – P. 165–171.
413. Mears, D. Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors // J. Catal. – 1971. – Vol. 20. – N. 2. – P. 127–131.
414. Avgouropoulos, G., Ioannides, T. Kinetics of CO and H₂ oxidation over CuO-CeO₂ and CuO catalysts // Chem. Eng. J. – 2011. - Vol. 176-177. - P.14-21.
415. Mears, D. E. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1971. – Vol. 10. – N 4. – P. 541–547.
416. Саттерфилд, Ч. Практический курс гетерогенного катализа / Ч. Саттерфилд. - Пер. с англ. - М.: Мир, 1984. - 520 с.
417. Armatas, G. S. Determination of the effects of the pore size distribution and pore connectivity distribution on the pore tortuosity and diffusive transport in model porous networks // Chem. Eng. Sci. – 2006. – Vol. 61. – N 14. – P. 4662–4675.
418. Краткий справочник физико-химических величин. – Санкт-Петербург: Специальная литература, 1999.
419. Попова, М. М., Снытников, П. В., Амосов, Ю. И., Веняминов, С. А., Голосман, Е. З., Собянин, В. А. Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ в водородсодержащих смесях на никелевых катализаторах // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 938–944.
420. Zyryanova, M. M., Snytnikov, P. V., Gulyaev, R.V., Amosov, Yu.I., Boronin, A.I., Sobyenin,

- V.A. Performance of Ni/CeO₂ catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 238. P. 189-197.
421. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Zyryanova, M. M., Pakharukova, V. P., Simonov, P. A., Sobyenin, V. A. Selective CO methanation in H₂-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO₂: Effect of metal and precursor nature // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – N 40. – P. 14058–14063.
422. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Badmaev, S. D., Snytnikov, P. V., Paukshtis, E. A., Sobyenin, V. A., Parmon, V. N. On the Mechanism of CO and CO₂ Methanation Over Ni/CeO₂ Catalysts // Top. Catal. – 2016. – Vol. 59. – N 15–16. – P. 1424–1430.
423. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Pakharukova, V. P., Sobyenin, V. A. Preferential Methanation of CO using Halogen-Doped (F, Cl, Br) Ceria-Supported Nickel Catalysts // Energy Technol. – 2017. – Vol. 5. – N 9. – P. 1522–1525.
424. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Stonkus, O. A., Belyaev, V. D., Sobyenin, V. A. The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation // Appl. Catal. B Environ. – 2018. – Vol. 221. – P. 413–421.
425. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Snytnikov, P. V., Sobyenin, V. A. The influence of CO, CO₂ and H₂O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO₂ catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – N 20. – P. 9978–9986.
426. Snytnikov, P. V., Zyryanova, M. M., Sobyenin, V. A. CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation // Top. Catal. – 2016. – Vol. 59. – N 15–16. – P. 1394–1412.
427. Пат. 2323044 Российская Федерация. Снытников, П. В., Семин, Г. Л., Сидякин, М. В., Собынин, В. А. / Катализатор, способ его приготовления и способ очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 27.04.2008, Бюл. № 12. - 6 с.
428. Пат. 2359741 Российская Федерация. Снытников, П. В., Семин, Г. Л., Сидякин, М. В., Собынин, В. А., Кириллов, В. А., Бризицкий, О. Ф., Иванов, И. В., Терентьев, В. Я. / Способ очистки водородсодержащей газовой смеси от оксида углерода (варианты). - опубл. 27.06.2009, Бюл. № 18. - 10 с.
429. Пат. 2629363 Российская Федерация. Конищева, М. В., Потемкин, Д. И., Снытников, П. В., Собынин, В. А. / Катализатор, способ его приготовления и способ очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 29.08.2017, Бюл. № 25. - 7 с.
430. Xavier, K. ., Sreekala, R., Rashid, K. K. ., Yusuff, K. K. ., Sen, B. Doping effects of cerium oxide on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation // Catal. Today. – 1999. – Vol. 49. – N 1–3. – P. 17–21.
431. Barrault, J., Alouche, A., Paul-Boncour, V., Hilaire, L., Percheron-Guegan, A. Influence of the support on the catalytic properties of nickel/ceria in carbon monoxide and benzene hydrogenation //

Appl. Catal. – 1989. – Vol. 46. – N 2. – P. 269–279.

432. Wang, L., Zhang, S., Liu, Y. Reverse water gas shift reaction over Co-precipitated Ni-CeO₂ catalysts // J. Rare Earths. – 2008. – Vol. 26. – N 1. – P. 66–70.

433. Fajardie, F., Tempere, O., Manoli, J.-M., Djega-Mariadassou, G., Blanchard, G. Ceria lattice oxygen ion substitution by Cl⁻ during the reduction of Rh(Cl)/CeO₂ catalysts. Formation and stability of CeOCl // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1998. – Vol. 94. – N 24. – P. 3727–3735.

434. Kępiński, L., Okal, J. Occurrence and Mechanism of Formation of CeOCl in Pd/CeO₂ Catalysts // J. Catal. – 2000. – Vol. 192. – N 1. – P. 48–53.

435. Conesa, J. Computer modeling of surfaces and defects on cerium dioxide // Surf. Sci. – 1995. – Vol. 339. – N 3. – P. 337–352.

436. Salasc, S., Perrichon, V., Primet, M., Chevrier, M., Mathis, F., Moral, N. Magnetic study of the interaction of hydrogen with a Pt/CeO₂-Al₂O₃ catalyst: Influence of the presence of chlorine // Catal. Today. – 1999. - Vol. 50. - N 2. - P. 227-235.

437. Huang, Y., Wang, A., Li, L., Wang, X., Zhang, T. Effect of chlorine on Ir/CeO₂ catalyst behavior for preferential CO oxidation // Catal. Commun. – 2010. – Vol. 11. – N 13. – P. 1090–1093.

438. Kępiński, L., Wołczyr, M., Okal, J. Effect of chlorine on microstructure and activity of Pd/CeO₂ catalysts. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1995. – Vol. 91. – N. 3. – P. 507–515.

439. Le Normand, F., El Fallah, J., Hilaire, L., Légaré, P., Kotani, A., Parlebas, J. C. Photoemission on 3d core levels of Cerium: An experimental and theoretical investigation of the reduction of cerium dioxide // Solid State Commun. – 1989. – Vol. 71. – N 11. – P. 885–889.

440. Badri, A., Binet, C., Lavalley, J.-C. Surface-Chlorinated Ceria and Chlorine-Containing Reduced Pd/CeO₂ Catalysts. A FTIR Study // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol. 100. – N 20. – P. 8363–8368.

441. Kondarides, D. I., Verykios, X. E. Effect of chlorine on the chemisorptive properties of Rh/CeO₂ catalysts studied by XPS and temperature programmed desorption techniques // J. Catal. – 1998. -Vol. 174. - N 1. - P. 52-64.

442. Le Normand, F., Barrault, J., Breault, R., Hilaire, L., Kiennemann, A. Catalysis with palladium deposited on rare earth oxides: influence of the support on reforming and syngas activity and selectivity // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol. 95. – N 1. – P. 257–269.

443. Bernal, S., Botana, F. J., Calvino, J. J., Cifredo, G. A., Omil, J. A. P. HREM study of the phases resulting from the preparation of ceria supported rhodium catalysts. // ELECTRON Microsc. Anal. – 1993. – N. 138. – P. 485–488.

444. Shimoda, N., Fujiwara, M., Tani, K., Shoji, D., Takahashi, M., Akiyama, K., Satokawa, S. Durability of Ni/TiO₂ catalyst containing trace chlorine for CO selective methanation // Appl. Catal. A Gen. – 2018. – Vol. 557. – P. 7–14.

445. Li, C., Domen, K., Maruya, K., Onishi, T. An in Situ FT-IR study of CO hydrogenation over

cerium oxide // *J. Catal.* – 1993. – Vol. 141. – N 2. – P. 540–547.

446. Vayssilov, G. N., Mihaylov, M., Petkov, P. S., Hadjiivanov, K. I., Neyman, K. M. Reassignment of the vibrational spectra of carbonates, formates, and related surface species on ceria: a combined density functional and infrared spectroscopy investigation // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – Vol. 115. – N 47. – P. 23435–23454.

447. Pan, Q., Peng, J., Wang, S. S., Wang, S. S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ // *Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 4. – N 2. – P. 502–509.

448. Wei, W., Jinlong, G. Methanation of carbon dioxide: an overview // *Front. Chem. Sci. Eng.* – 2011. – Vol. 5. – N 1. – P. 2–10.

449. Wang, F., He, S., Chen, H., Wang, B., Zheng, L., Wei, M., Evans, D. G., Duan, X. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO₂ catalyst toward CO₂ methanation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2016. – Vol. 138. – N 19. – P. 6298–6305.

450. Mullins, D. R. The surface chemistry of cerium oxide // *Surf. Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 70. – N 1. – P. 42–85.

451. Nakamura, M., Ito, M. Coadsorption of water monomers with CO on Ru(001) and charge transfer during hydration processes // *Chem. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 335. – N 3–4. – P. 170–175.

452. Aziz, M. A. . A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Saad, M. W. A. CO₂ methanation over Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles: Influence of Ni loading and water vapor on activity and response surface methodology studies // *Chem. Eng. J.* – 2015. – Vol. 260. – P. 757–764.

453. Chapovaloff, J., Rouillard, F., Wolski, K., Pijolat, M. Kinetics and mechanism of reaction between water vapor, carbon monoxide and a chromia-forming nickel base alloy // *Corros. Sci.* – 2013. – Vol. 69. – P. 31–42.

454. Hayes, R. E., Thomas, W. J., Hayes, K. E. A study of the nickel-catalyzed methanation reaction // *J. Catal.* – 1985. – Vol. 92. – N 2. – P. 312–326.

455. Zyryanova, M. M., Snytnikov, P. V., Amosov, Y. I., Kuzmin, V. A., Kirillov, V. A., Sobyenin, V. A. Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst // *Chem. Eng. J.* – 2011. – Vol. 176–177. – P. 106–113.

456. Konishcheva, M. V., Snytnikov, P. V., Rogozhnikov, V. N., Salanov, A. N., Potemkin, D. I., Sobyenin, V. A. Structured Ni(Cl)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation. // *Catal. Commun.* – 2019. – Vol. 118. – P. 25–29.

457. Konishcheva, M. V., Svintsitskiy, D. A., Potemkin, D. I., Rogozhnikov, V. N., Sobyenin, V. A., Snytnikov, P. V. Catalytic Performance and Characterization of Highly Efficient Composite Ni(Cl_x)/CeO₂/η-Al₂O₃/FeCrAl Wire Mesh Catalysts for Preferential CO Methanation // *ChemistrySelect.* – 2020. – Vol. 5. – N 3. – P. 1228–1234.

458. Badmaev, S. D., Belyaev, V. D., Konishcheva, M. V., Kulikov, A. V., Pechenkin, A. A., Potemkin, D. I., Rogozhnikov, V. N., Snytnikov, P. V., Sobyenin, V. A. Catalysts and catalytic processes for the production of hydrogen-rich gas for fuel cell feeding // *Chem. Probl.* – 2019. – Vol. 17. – N. 2. – P. 193–204.
459. Chen, D., Zhang, L. H., Li, H. Z., Liu, Y. A simple method for growing hexaaluminate on the surface of FeCrAl alloy // *Appl. Surf. Sci.* – 2014. – Vol. 301. – P. 280–288.
460. Koo, K. Y., Eom, H. J., Kwon, S. C., Jung, U. H., Yoon, W. L. Ru-coated metal monolith catalyst prepared by novel coating method for hydrogen production via natural gas steam reforming // *Catal. Today.* – 2017. – Vol. 293–294. – P. 129–135.
461. Kaichev, V. V., Teschner, D., Saraev, A. A., Kosolobov, S. S., Gladky, A. Y., Prosvirin, I. P., Rudina, N. A., Ayupov, A. B., Blume, R., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., Latyshev, A. V., Bukhtiyarov, V. I. Evolution of self-sustained kinetic oscillations in the catalytic oxidation of propane over a nickel foil // *J. Catal.* – 2016. – Vol. 334. – P. 23–33.
462. Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Biesinger, M. C., Kobe, B. A., McIntyre, N. S. Structure and growth of oxides on polycrystalline nickel surfaces // *Surf. Interface Anal.* – 2007. – Vol. 39. – N 7. – P. 582–592.
463. Wagner, C. D., Naumkin, A. V., Kraut-Vass, A., Allison, J. W., Powell, C. J., Rumble, C. J. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.5 [Electronic resource] - National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg – 2003.
464. Tada, S., Kikuchi, R. Mechanistic study and catalyst development for selective carbon monoxide methanation // *Catal. Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 5. – N 6. – P. 3061–3070.
465. Singh, A. K., Singh, S., Kumar, A. Hydrogen energy future with formic acid: a renewable chemical hydrogen storage system // *Catal. Sci. Technol.* – 2016. – Vol. 6. – N 1. – P. 12–40.
466. Enthaler, S., von Langermann, J., Schmidt, T. Carbon dioxide and formic acid—the couple for environmental-friendly hydrogen storage? // *Energy Environ. Sci.* – 2010. – Vol. 3. – N 9. – P. 1207.
467. Sanchez, F., Motta, D., Roldan, A., Hammond, C., Villa, A., Dimitratos, N. Hydrogen Generation from Additive-Free Formic Acid Decomposition Under Mild Conditions by Pd/C: Experimental and DFT Studies // *Top. Catal.* – 2018. – Vol. 61. – N 3–4. – P. 254–266.
468. Eppinger, J., Huang, K.-W. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier // *ACS Energy Lett.* – 2017. – Vol. 2. – N 1. – P. 188–195.