

УДК 541.128.13:542.943.7:546.262.3-31

## Каталитические системы для очистки водорода от СО для топливных элементов

В. Ф. ТРЕТЬЯКОВ, Т. Н. БУРДЕЙНАЯ, Л. А. БЕРЕЗИНА, Р. А. ЛЮБУШКИН

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, Москва 119991 (Россия)**E-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

### Аннотация

Проведено сравнительное исследование активности синтезированных нанесенных  $\text{Cu}, \text{Co}/\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$  и Au-, Pt-содержащих каталитических систем в реакции низкотемпературного селективного окисления СО в водородосодержащих газовых смесях. Показано, что эти системы обеспечивают высокую степень конверсии СО и селективности по  $\text{O}_2$  в интервале температур до 150 °С. Установлено, что наибольшей активностью обладает Au-содержащий катализатор. Активность и селективность нанокристаллических каталитических систем  $\text{Cu}/\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$  в указанной реакции выше по сравнению с Pt-содержащими катализаторами, а по селективности они сопоставимы с Au-содержащим образцом. Показано, что использование этих катализаторов позволяет достичь степени очистки водорода от СО с остаточным содержанием последнего около 15 ppm, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к чистоте водорода для топливных элементов.

### ВВЕДЕНИЕ

Автомобиль выбрасывает в атмосферу до 200 различных веществ, половина из которых опасны для человека и окружающей среды. Ежегодно с конвейеров автозаводов сходит 40 млн автомобилей, и тенденция увеличения объемов их производства будет сохраняться [1]. Это приводит к тому, что в крупных городах доля загрязнения воздуха автомобильными выхлопами составляет от 80 до 95 % от общего количества выбросов, поступающих в атмосферу. При этом выпуска отечественных автомобильных двигателей, отвечающих современным экологическим требованиям, следует ожидать не ранее 2010 г.

В настоящее время во всем мире проводятся исследования в области создания новых видов моторных топлив, отвечающих требованиям экологичности и высокой эффективности. Цель этих работ – разработка национальных концепций производства и использования альтернативных моторных топлив и создание соответствующих двигателей, отвечающих самым жестким мировым стандартам.

В качестве перспективного источника энергии для замены двигателей внутреннего сгорания в автомобилях рассматриваются полимерные мембранные топливные элементы (PEMFC). Топливные элементы относятся к химическим источникам тока и осуществляют превращение энергии топлива в электричество. Процесс, происходящий в водородно-кислородном топливном элементе, по своей природе обратен процессу электролиза. Среди преимуществ топливных элементов можно выделить следующие: непрерывная выработка энергии (в отличие от аккумуляторов, требующих периодической замены электролита); экологичность топливного элемента и продуктов его работы; высокий КПД.

В то же время использование топливных элементов связано с рядом сложностей, главная из которых – хранение водорода на борту автомобиля. В связи с этим предлагается получать водород из метанола различными способами:

1. Каталитическим разложением метанола:  
 $\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2, \quad \Delta H = 91 \text{ кДж/моль}$

2. Парциальным окислением  
 $\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2,$   
 $\Delta H = -192 \text{ кДж/моль}$

3. Паровым риформингом:  
 $\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2,$   
 $\Delta H = 50 \text{ кДж/моль}$

$\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2, \Delta H = 91 \text{ кДж/моль}$

4. Автотермическим риформингом:

$\text{CH}_3\text{OH} (\text{г.}) + (1 - 2a)\text{H}_2\text{O} + a\text{O}_2$   
 $\rightarrow \text{CO}_2 + (3 - 2a)\text{H}_2,$  где  $0 \leq a \leq 0.5,$   $\text{H}_2\text{O}/$   
 $\text{CH}_3\text{OH} = 1.5 - 1.6,$   $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH} = 0.2 - 0.3.$

Состав получаемых по этим реакциям газовых смесей представлен ниже (объемная доля), %:

Каталитическое разложение  $\text{H}_2$  67,  $\text{CO}$  33  
 Паровой риформинг  $\text{H}_2$  75,  $\text{CO}$  1-2,  $\text{CO}_2,$   $\text{H}_2\text{O}$   
 Автотермический риформинг  $\text{H}_2$  67,  $\text{CO}_2,$   $\text{CO}$

Однако образующийся при разложении метанола как побочный продукт  $\text{CO}$  в выхлопных газах не только нежелательный компонент, но и отравляет анод топливного элемента. Поэтому перед подачей смеси в РЕМФС необходимо проводить дополнительную реакцию селективного каталитического окисления  $\text{CO}$  в избытке водорода:

$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \Delta H = -283.0 \text{ кДж/моль}$  (1)

Наряду с основной реакцией окисления  $\text{CO}$  возможно протекание побочной реакции:

$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}, \Delta H = -241.8 \text{ кДж/моль}$  (2)

Как правило, используемые для этого процесса катализаторы, в состав которых входят металлы платиновой группы и золотосодержащие системы (табл. 1), удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к катализаторам в этом процессе: высокой активностью в окислении  $\text{CO}$  (реакция (1)) и низкой – в окислении  $\text{H}_2$  (реакция (2)) в присутствии  $\text{CO}_2$  и воды [2-4].

ТАБЛИЦА 1

Катализаторы процесса селективного окисления  $\text{CO}$

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$X_{\text{CO}}^*, \%$	$S^{**}, \%$	Лит. ссылка
5 % $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$	100	65	74	[2]
5 % $\text{Au}/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	50	95	90	[2]
1 % $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	250	90	30	[3]
1.8 % $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	30	15	[4]
1.8 % $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	65	35	[4]

\* $X_{\text{CO}}$  – степень конверсии  $\text{CO}$ .

\*\* $S$  – селективность по кислороду.

Все указанные каталитические системы отличаются высокой стоимостью. Кроме того, полная конверсия  $\text{CO}$  на катализаторах, содержащих металлы платиновой группы, наблюдается при температурах выше  $100^\circ\text{C}$ , а селективность процесса низкая. В связи с этим необходимо проводить исследования, направленные на разработку катализаторов, работающих в широком температурном интервале ( $25-200^\circ\text{C}$ ) и обладающих высокой селективностью и низкой стоимостью.

Весьма перспективными в этом плане представляются нанокристаллические каталитические системы, содержащие в качестве активных компонентов переходные металлы, нанесенные на  $\text{Ce}$ -содержащие носители. Использование нанокристаллических материалов с развитой поверхностью открывает широкие возможности для приготовления многокомпонентных оксидных катализаторов и носителей нового поколения. Хотя оксид церия как компонент каталитических систем с высокой емкостью по кислороду способен поддерживать необходимое парциальное давление кислорода в газовой фазе, он быстро дезактивируется.

Повысить стабильность и кислородную емкость  $\text{Ce}$ -содержащих катализаторов можно введением в их состав  $\text{ZrO}_2$  и катионов различных металлов. Установлено, что при введении  $\text{ZrO}_2$  в кристаллическую решетку диоксида церия увеличивается количество подвижного решеточного кислорода. Также следует отметить, что ионные радиусы церия и циркония практически одинаковы и оба оксида имеют изоморфную структуру, в результате чего происходит формирование смеси твердых бинарных растворов оксидов в широком интервале концентраций (10-90 мол. %) при температурах  $100-400^\circ\text{C}$ :

$\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{2-\delta} + \text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$  (3)

Данные бинарные системы отличаются высокой дисперсностью, поскольку даже в области температур  $700-1000^\circ\text{C}$  размер частиц соответствующих фаз не превышает 30-50 нм, тогда как размер частиц индивидуального оксида циркония на порядок выше [5]. Модифицируя твердые растворы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  оксидом иттрия, можно получить систему с исключительными механическими свойствами наряду с высокой тер-

мической стабильностью и улучшенными окислительно-восстановительными характеристиками, присущими системе  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  [6, 7].

Цель настоящего исследования – создание эффективных многокомпонентных нанокристаллических  $\text{Co,Cu/Y-Ce-Zr}$ -оксидных каталитических систем для процесса низкотемпературного селективного окисления  $\text{CO}$  в водородосодержащих газовых смесях и сравнительное изучение их активности с катализаторами, содержащими благородные металлы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции селективного окисления  $\text{CO}$  исследован ряд нанесенных на носители  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ,  $\text{Y}_y\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$  катализаторов, в состав которых в качестве активных компонентов входили  $\text{Cu}$  и  $\text{Co}$ , а также каталитических систем, содержащих  $\text{Pt}$  и  $\text{Au}$ . Образцы  $\text{Co,Cu/Y-Ce-Zr}$  получены пропиткой носителей, синтезированных методом соосаждения. Катализаторы, содержащие  $\text{Pt}$  и  $\text{Au}$ , приготовлены методами пропитки ( $\text{Au/Li}_2\text{O/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt/SiO}_2$ ) и ионного обмена ( $\text{Pt/SiO}_2$ ). В табл. 2 представлены характеристики исследованных систем.

Тестирование катализаторов в реакции селективного окисления  $\text{CO}$  проводилось на установке проточного типа в интервале температур 20–240 °С, при давлениях 0.1–0.5 МПа

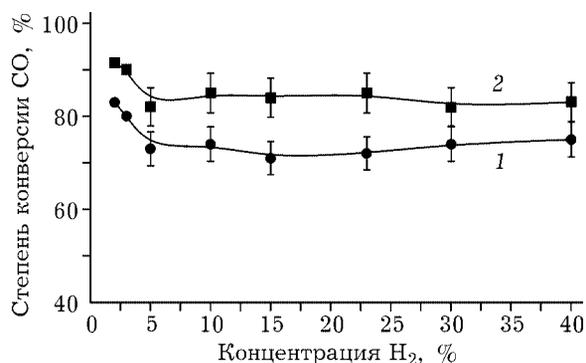


Рис. 1. Зависимость степени конверсии  $\text{CO}$  от концентрации водорода в смеси при 100 (1) и 120 °C (2). Состав смеси (объемная доля), %:  $\text{CO}$  1.0,  $\text{O}_2$  1.4,  $\text{H}_2$  2–40,  $\text{N}_2$  до 100.  $P = 0.2$  МПа,  $W = 25\,000$  ч<sup>-1</sup>.

и объемных скоростях  $W = (3.6–25.0) \cdot 10^3$  ч<sup>-1</sup>. Анализ компонентов газовых смесей, содержащих  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , проводился методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Chrom 5 (детектор по теплопроводности) на трех колонках с точностью до 70 ppm. Для анализа  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (газ-носитель  $\text{He}$ ) и  $\text{H}_2$  (газ-носитель  $\text{N}_2$ ) использовали Porapak Q,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$  (газ-носитель  $\text{He}$ ) – молекулярные сита 5А,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  (газ-носитель  $\text{H}_2$ ) – активированный уголь. Малые концентрации  $\text{CO}$  определяли с помощью электрохимического анализатора Testo-33 (точность 1–10 ppm).

Влияние концентрации водорода на активность в реакции селективного окисления  $\text{CO}$  исследовано на катализаторе состава 0.7 мас. %  $\text{Au/MgAl}_2\text{O}_4$  [8] (рис. 1). Видно, что

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические характеристики исследованных катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность носителя, м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав
1 мол. % $\text{Cu/CeO}_2$	24	Кубическая
1 мол. % $\text{Cu/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	110	Тетрагональная
1 мол. % $\text{Cu/Y}_{0.06}\text{Ce}_{0.44}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	78	Кубическая
1 мол. % $\text{Cu/Y}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$	69	Тетрагональная
1 мол. % $\text{Cu/ZrO}_2$	12	Моноклинная
1 мол. % $\text{Co/CeO}_2$	20	Кубическая
1 мол. % $\text{Co/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	102	Тетрагональная
1 мол. % $\text{Co/ZrO}_2$	10	Моноклинная
5 мас. % $\text{Au/Li}_2\text{O/CeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	260	–
2 мас. % $\text{Pt/SiO}_2$	200	–
2 мас. % $\text{Pt/SiO}_2$	300	–

при концентрации  $H_2$  от 0 до 5 % (по объему) степень конверсии CO уменьшается, при увеличении до 40 % – практически не изменяется. На основании полученных результатов в качестве модельной выбрана смесь следующего состава (объемная доля), %: CO 1.0,  $O_2$  1.4,  $H_2$  5,  $N_2$  до 100.

Степень конверсии реагентов  $X$  и селективность процесса по кислороду  $S$  рассчитывались по формулам:

$$X = [(C_{\text{вх}} - C_{\text{вых}})/C_{\text{вх}}] \cdot 100 \% \quad (4)$$

$$S = [1/2CO_2/(O_{2\text{вх}} - O_{2\text{вых}})] \cdot 100 \% \quad (5)$$

где  $C_{\text{вх}}$ ,  $C_{\text{вых}}$  – концентрации компонентов смеси на входе и выходе из реактора соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенного исследования влияния температуры, давления и объемной скорости на активность и селективность Pt- и Au-содержащих катализаторов в реакции селективного окисления CO в водородосодержащих газовых смесях представлены в работе [8].

Установлено, что на катализаторах состава 2 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>, приготовленных методами пропитки и ионного обмена, максимальная степень конверсии CO не превышает 90 % в интервале температур 125–140 °С, а при температурах выше 140 °С наблюдается ее снижение. На образце, полученном методом ионного обмена, достигается более высокая степень конверсии CO в области температур ниже 120 °С по сравнению с катализатором, приготовленным методом пропитки, а при температурах выше 120 °С их активность сопоставима. Селективность на Pt-содержащих катализаторах снижается по мере роста температуры с 70 % при 100 °С до 40 % при 150 °С (0.5 МПа, 3600 ч<sup>-1</sup>). Изучение влияния паров воды (объемная доля 10 %) показало, что во всем интервале исследованных давлений и температур активность и селективность катализаторов выше в газовых смесях, содержащих пары воды. Так, на образце 2 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub>, приготовленном методом ионного обмена, при  $P = 0.5$  МПа,  $W = 3600$  ч<sup>-1</sup> и  $T = 135$  °С в исходном газе, содержащем пары воды,

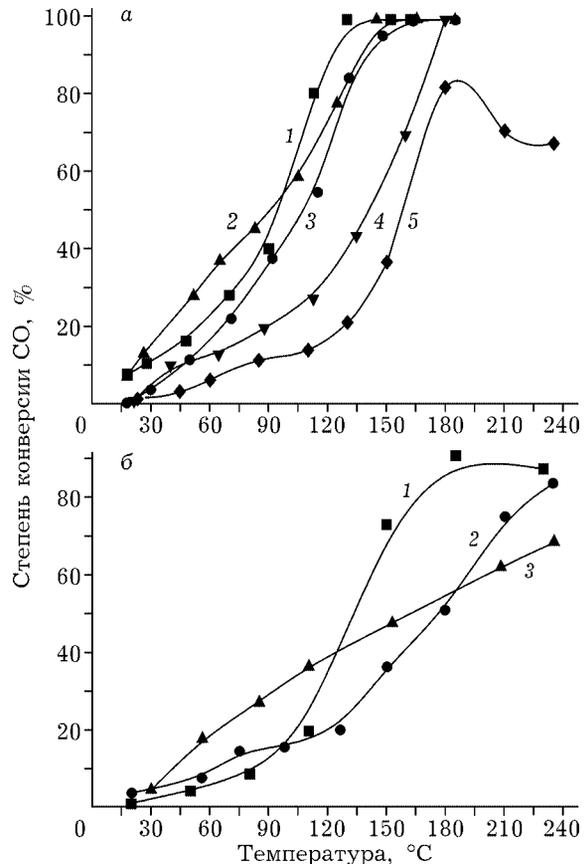


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии CO в реакции селективного окисления CO на разных каталитических системах ( $P = 0.1$  МПа,  $W = 10\,900$  ч<sup>-1</sup>): а – Cu (1 – 1 % Cu/CeO<sub>2</sub>, 2 – 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 3 – 1 % Cu/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 4 – 1 % Cu/Y<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, 5 – 1 % Cu/ZrO<sub>2</sub>); б – Co (1 – 1 % Co/CeO<sub>2</sub>, 2 – 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 3 – 1 % Co/ZrO<sub>2</sub>).

$X_{CO} = 98$  %,  $S = 60$  %, а без воды – 84 и 54 % соответственно.

Для катализатора состава 5 мас. % Au/Li<sub>2</sub>O/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически полная конверсия CO достигается уже при температуре 65 °С и сохраняется вплоть до температуры 150 °С. Интересно отметить, что даже при 0 °С степень конверсии CO составляет 30 %. Селективность на этом образце уменьшается с ростом температуры (в интервале 0–35 °С  $S = 95$  %), а при дальнейшем повышении температуры до 150 °С она снижается до 32 % (0.2 МПа, 25 000 ч<sup>-1</sup>). Добавление паров воды в газовую смесь приводит к снижению степени конверсии CO, что может быть связано с тем, что вода блокирует активные участки катализатора состава 5 мас. % Au/Li<sub>2</sub>O/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отравляя кислородные вакансии CeO<sub>x</sub> [9].

Результаты исследования Co,Cu/Y–Ce–Zr-оксидных катализаторов в реакции селективного окисления CO в водородосодержащем газе представлены на рис. 2. Видно, что на Cu-содержащих образцах по сравнению с Co-содержащими катализаторами степень конверсии более высокая.

Активность изученных Cu-содержащих катализаторов убывает в ряду: Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> > Cu/CeO<sub>2</sub> > Cu/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> > Cu/Y<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> > Cu/ZrO<sub>2</sub>, – что связано с особенностями твердых растворов Y<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Zr<sub>1-y-z</sub>O<sub>2</sub>. С одной стороны, в каталитическом процессе могут участвовать поверхностные катионы церия. С другой стороны, для этих растворов характерно увеличение подвижности кислорода в кристаллической структуре носителя при стабилизации оксидом церия кубической фазы ZrO<sub>2</sub>. Известно, что в восстановительной среде при повышенных температурах оксид церия выделяет решеточный кислород, образуя нестехиометрические оксиды CeO<sub>2-x</sub> (0 < x < 0.5), которые в окислительной среде реокисляются до CeO<sub>2</sub>.

При стабилизации оксидом церия кубической фазы ZrO<sub>2</sub> возрастают количество кислородных вакансий в объемной фазе катализатора и способность носителя активировать молекулярный кислород газовой фазы, что приводит к увеличению скорости окисления CO.

Введение в решетку модифицирующего катиона Y<sup>3+</sup>, ионный радиус которого близок к критическому радиусу Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (1.1015 и 1 Å соответственно), приводит к увеличению дефектности структуры и стабилизации низкотемпературной кубической фазы ZrO<sub>2</sub>.

ТАБЛИЦА 3

Данные по температурам 50 %-й степени конверсии CO T<sub>50</sub> и селективности по кислороду S в реакции окисления CO в водородосодержащем газе

Образец	T <sub>50</sub> , °C	S, %
1 % Cu/CeO <sub>2</sub>	95	94.6
1 % Cu/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2-δ</sub>	108	96.4
1 % Cu/Y <sub>0.06</sub> Ce <sub>0.44</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2-δ</sub>	90	98.5
1 % Cu/Y <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.1</sub> Zr <sub>0.8</sub> O <sub>2-δ</sub>	141	71.1
1 % Cu/ZrO <sub>2</sub>	165	37.8
1 % Co/CeO <sub>2</sub>	132	24.6
1 % Co/Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2-δ</sub>	162	41.8
1 % Co/ZrO <sub>2</sub>	176	32.1

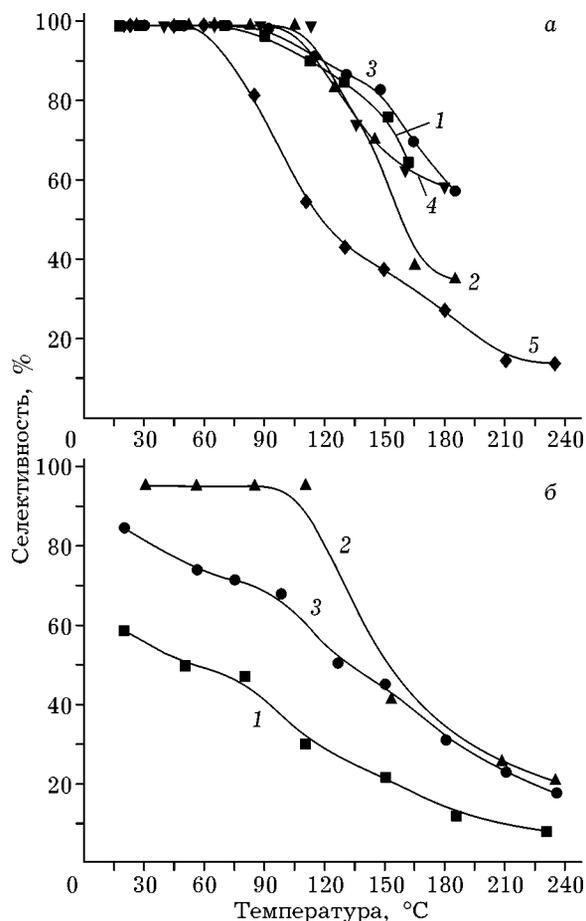


Рис. 3. Температурные зависимости селективности в реакции окисления CO в избытке H<sub>2</sub> на разных каталитических системах (P = 0.1 МПа, W = 10 900 ч<sup>-1</sup>): а – Cu (1 – 1 % Cu/CeO<sub>2</sub>, 2 – 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 3 – 1 % Cu/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 4 – 1 % Cu/Y<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.1</sub>Zr<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub>, 5 – 1 % Cu/ZrO<sub>2</sub>; б – Co (1 – 1 % Co/CeO<sub>2</sub>, 2 – 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, 3 – 1 % Co/ZrO<sub>2</sub>).

В табл. 3 представлены данные по температурам 50 %-й конверсии CO (T<sub>50</sub>) и селективности по кислороду при этой температуре, полученные на исследованных каталитических системах.

На рис. 3 приведены температурные зависимости селективности по кислороду для Cu- и Co-содержащих систем в реакции окисления CO в водородосодержащем газе. За исключением образца 1 % Cu/ZrO<sub>2</sub>, для всех Cu-содержащих катализаторов характерна высокая селективность (около 95–100 %) в интервале температур 20–120 °C, тогда как из каталитических систем, в состав которых входит Co, только на образце Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2-δ</sub> селективность достигает 95 %.

Одно из объяснений высокой селективности, полученной на Cu-содержащих ката-

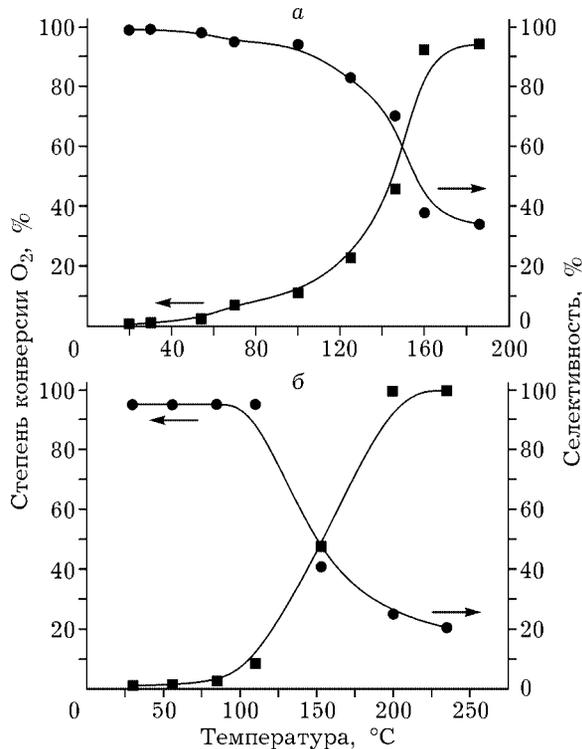


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии O<sub>2</sub> и селективности в реакции окисления CO на катализаторах 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (а) и 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (б). P = 0.1 МПа, W = 10 900 ч<sup>-1</sup>.

лизаторах, приведено в работе [10]. Авторы исследовали процесс селективного окисления CO в избытке водорода на монокристаллах Au, Pt и Cu (111). Показано, что энергетический активационный барьер реакции окисления CO на Au (111) и Cu (111), равный 0.18 и 0.82 эВ соответственно, намного меньше, чем энергетический барьер реакции окисления водорода (0.9 и 1.28 эВ соответственно). В случае проведения реакции селективного окисления CO на Pt (111) наблюдается обратная ситуация – энергетический барьер окисления H<sub>2</sub> ниже, чем для реакции окисления CO (0.83 и 0.96 эВ соответственно), т. е. для этих монокристаллов более вероятной будет реакция окисления H<sub>2</sub>.

По результатам проведенных исследований нами установлено, что образцы 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> проявляют наибольшую активность среди изученных катализаторов Co,Cu/Y–Ce–Zr. На рис. 4 показаны температурные зависимости степени конверсии O<sub>2</sub> и селективности, полученные на

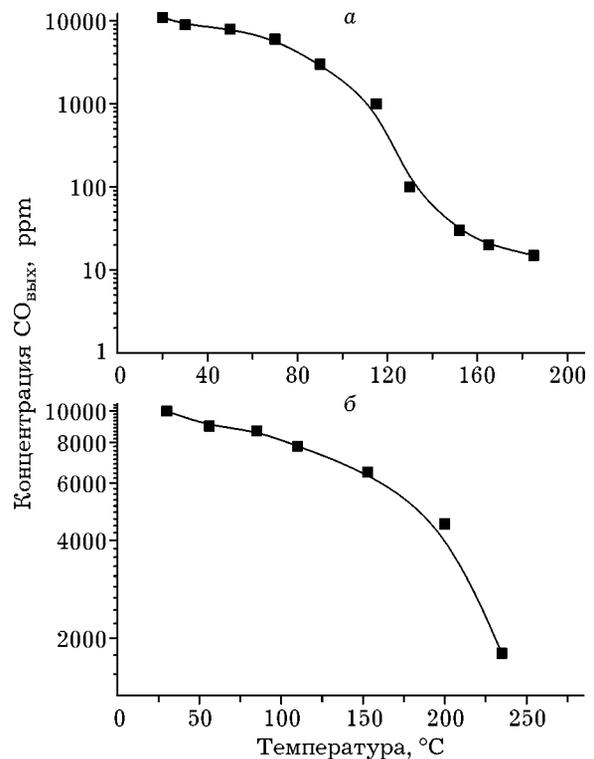


Рис. 5. Температурные зависимости концентрации CO на выходе из реактора в реакции окисления CO на катализаторах 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (а) и 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> (б). P = 0.1 МПа, W = 10 900 ч<sup>-1</sup>.

каталитических системах 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Видно, что при температурах ниже 100 °C степень конверсии O<sub>2</sub> не превышает 10 %, селективность составляет более 95 % (см. рис. 4). Это означает, что на реакцию окисления водорода в данных условиях кислорода расходуется мало. При увеличении температуры степень конверсии кислорода возрастает и при T > 160 °C достигает 80–90 %, а селективность снижается до 50 % на катализаторе 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> и до 30 % – на 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Таким образом, при T > 160 °C основной маршрут расходования кислорода – это его взаимодействие с водородом, чем и объясняется резкое снижение селективности при этих температурах.

Из полученных данных (рис. 5, а), следует, что на катализаторе 1 % Cu/Y<sub>0.06</sub>Ce<sub>0.44</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> можно достичь степени очистки водорода от CO с остаточным содержанием последнего порядка 15 ppm. На образце 1 % Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> в требуемом ин-

ТАБЛИЦА 5

Данные по степени конверсии СО  $X_{CO}$  и селективности по кислороду  $S$  в реакции каталитического окисления СО в водородосодержащем газе

Катализатор	Оптимальные условия работы			$X_{CO}$ , %	$S$ , %
	$P$ , МПа	$W$ , ч <sup>-1</sup>	$T$ , °С		
2 % Pt/SiO <sub>2</sub> *	0.5	3600	125–140	85–90	56–50
2 % Pt/SiO <sub>2</sub> **	0.5	3600	120–140	~90	60–55
5 % Au/Li <sub>2</sub> O/CeO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	25 000	40–60	90–100	85–80
1 % Cu/Y <sub>0.06</sub> Ce <sub>0.44</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2-δ</sub>	0.1	10 900	130–150	90–100	85–70

\*Образец приготовлен методом пропитки.

\*\*Образец приготовлен методом ионного обмена.

тервале температур остаточное содержание СО составляет более 1000 ppm (см. рис. 5, б).

В табл. 5 приведены сравнительные данные по конверсии и селективности в реакции окисления СО в водородосодержащем газе для наиболее активных каталитических систем, содержащих Cu, Au и Pt, полученные при оптимальных условиях их работы [8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных систематических исследований закономерностей протекания реакции селективного окисления СО в водородосодержащих газовых смесях на нанесенных Cu, Co/Ce-оксидных катализаторах показали, что в интервале температур 80–150 °С образцы Cu/Y<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>y</sub>O<sub>2</sub> характеризуются стабильными, активными и высокоселективными свойствами. Изученные каталитические системы по активности и селективности сопоставимы с катализаторами, содержащими благородные металлы. Согласно полученным экспериментальным данным, на этих катализаторах можно достичь степени очистки

водорода от СО до остаточного содержания последнего порядка 15 ppm, что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к чистоте водорода для топливных элементов. Таким образом, решение задачи получения чистого водорода можно рассматривать как шаг в направлении реализации одной из сложных стадий технологической цепочки в создании экологически совершенного автомобиля нового поколения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ю. Н. Фролов, Защита окружающей среды в автотранспортном комплексе, изд. МАДИ, Москва, 1997.
- 2 R. J. H. Grisel and B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 199 (2001) 48.
- 3 D. H. Kim, M. S. Slim, *Appl. Catal. A: Gen.*, 224 (2002) 27.
- 4 Y. Hasegawa, Y. Ueda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Ibid.*, 225 (2002) 109.
- 5 А. С. Иванова, Э. М. Мороз, Г. С. Литвак, *Кинетика и катализ*, 33 (1992) 1208.
- 6 С. Е. Hori, H. Permana, K. Y. Simon *et al.*, *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 105.
- 7 P. Fornasiero, R. Di Monte, G. Rango Rao *et al.*, *J. Catal.*, 151 (1995) 168.
- 8 В. Ф. Третьяков, Т. Н. Бурдейная, Л. А. Березина, *Нефтехимия*, 44 (2004) 191.
- 9 E. D. Park, L. S. Sung, *J. Catal.*, 186 (1999) 1.
- 10 S. Kandoi, A. A. Gokhale, L. C. Grabow *et al.*, *Catal. Lett.*, 93 (2004) 93.