



УКРАЇНА

(19) UA (11) 95487 (13) C2

(51) МПК (2011.01)  
B01D 53/86 (2006.01)  
C01B 3/58 (2006.01)  
C01B 31/20 (2006.01)  
C10K 1/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД(54) КАТАЛІЗАТОР ПЕРШОЇ СТАДІЇ ДЛЯ ПРОЦЕСУ ДВОСТАДІЙНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДНЕВМІСНИХ  
ГАЗОВИХ СУМІШЕЙ ВІД ОКСИДУ ВУГЛЕЦЮ ТА СПОСІБ ОЧИЩЕННЯ НА ЙОГО ОСНОВІ

1

2

(21) а200900935

(22) 09.02.2009

(24) 10.08.2011

(46) 10.08.2011, Бюл.№ 15, 2011 р.

(72) МОРОЗ ЕЛЛА МИХАЙЛІВНА, RU, ПАХАРУ-  
КОВА ВІРА ПАВЛІВНА, RU, СНИТНИКОВ ПАВЛО  
ВАЛЕРІЙОВИЧ, RU, СТРИЖАК ПЕТРО ЄВГЕНО-  
ВИЧ, КОСМАМБЕТОВА ГУЛЬНАРА РАДІІВНА,  
ГУРАЛЬСЬКИЙ АРТЕМ ВОЛОДИМИРОВИЧ, ГРИ-  
ЦЕНКО ВАЛЕНТИНА ІВАНІВНА(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАР-  
ЖЕВСЬКОГО НАН УКРАЇНИ, ІНСТИТУТ КАТАЛІЗУ  
ІМ.Г.К.БОРЄСКОВА СВ РАН, RU

(56) RU 2211081 C1, 27.08.2003

RU 2370308 C1, 20.10.2009

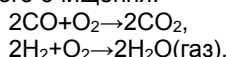
US 6150299 A, 21.11.2000

Космамбетова Г.Р. и др. Влияние природы носи-  
теля оксидных медноцериевых катализаторов на  
избирательное окисление СО в обогащенных во-  
дородом смесях // Теорет. и эксперим. химия. -  
2006. - Т.42, №2. - С.119-124.Космамбетова Г.Р. и др. Влияние условий приго-  
товления наноразмерного диоксида циркония,  
стабилизированного оксидом иттрия, на его ката-  
литические свойства в реакции окисления СО //  
Теорет. и эксперим. химия. - 2007. - Т.43, №2. -  
С.96-101.Gonzalo Aguila et al. CuO and CeO2 catalysts  
supported on Al2O3, ZrO2, and SiO2 in the oxidation  
of CO at low temperature // Applied Catalysis A:  
General. - 2008. - V.343, Is.1-2 - P.16-24(57) 1. Катализатор першої стадії для процесу дво-  
стадійного очищення водневмісних газових сумі-  
шей від оксиду вуглецю, що містить оксид міді таоксид церію, нанесені на діоксид цирконію, який  
**відрізняється** тим, що катализатор містить, мас.  
%: 6,5-12,0 оксиду міді і 23,0-29,0 оксиду церію,  
нанесених на діоксид цирконію моноклінної моди-  
фікації, при цьому діоксид цирконію моноклінної  
модифікації містить модифікуючі добавки, у кіль-  
кості, мас. %: оксид гафнію не нижче 1,0, і/або ок-  
сид заліза не нижче 0,3, і/або оксид кальцію не  
нижче 0,5, і/або оксид алюмінію не нижче 0,5, і/або  
оксид кремнію не нижче 0,3, і/або будь-яка їх су-  
міш.2. Катализатор за п. 1, який **відрізняється** тим, що  
вміст модифікуючих добавок, у діоксиді цирконію,  
переважно, мас. %: оксид гафнію 1,0-1,5 і/або ок-  
сид заліза 0,3-0,4, оксид кальцію 0,5-0,6, і/або ок-  
сид алюмінію 0,5-1,0, і/або оксид кремнію - 0,3-0,6.3. Спосіб очищення водневмісних газових сумішей  
від оксиду вуглецю в присутності водню шляхом  
окиснення оксиду вуглецю киснем або повітрям у  
дві стадії, причому як на першій, так і на другій  
стадії застосовують принаймні один шар катализа-  
тора, на першій стадії використовують катализатор,  
що містить CuO-CeO<sub>2</sub>, нанесені на діоксид цирко-  
нію, на другій стадії використовують катализатор  
на основі благородних металів, кисень або повітря  
в зону реакції подають тільки на першу стадію,  
процес здійснюють при мольному відношенні кис-  
ню до оксиду вуглецю від 0,5 до 3, при тиску не  
нижче 0,1 атм, який **відрізняється** тим, що на пер-  
шій стадії використовують катализатор за будь-  
яким з пп. 1-2.4. Спосіб за п. 3, який **відрізняється** тим, що про-  
цес здійснюють при температурі 110-130 °С.Винахід належить до процесу каталітичного  
очищення водневмісних газових сумішей від окси-  
ду вуглецю.Водень - один з найважливіших індустріальних  
газів. Він широко використовується в різних облас-  
тях хімічної, нафтохімічної, металургійної, харчовійпромисловості при виробництві косметичних засо-  
бів, лікарських препаратів.В даний час одержання водню високого ступе-  
ня очищення від СО набуло актуальності в зв'язку  
з пошуком альтернативи непоновлюваним запа-  
сам джерел енергії, що стрімко скорочуються -(13) C2  
(11) 95487  
(19) UA

газу, нафти, вугілля, а також у зв'язку з забрудненням атмосфери продуктами їхньої переробки.

Рішення проблеми полягає в створенні високоєфективних електрохімічних генераторів (паливних елементів), що працюють на водневому паливі - поновлюваному й екологічно безпечному енергоносії. Монооксид вуглецю, що міститься у водні, одержаному з органічної сировини, чинить отруйну дію на платиновмісні електроди паливних комірок, тому актуальною задачею при переході на водневий енергоносії також залишається його очищення від домішок CO (не більше 10-100 частин на мільйон). Для переходу транспортних засобів на водневе паливо важливим моментом є створення компактного паливного процесора, що дозволяє одержувати очищений водень із природного газу, бензину, низькомолекулярних спиртів безпосередньо у місці роботи паливного елемента. У зв'язку з цим вибіркове доокиснення домішок CO до CO<sub>2</sub> є найбільш простим і перспективним методом очищення збагачених воднем паливних газових сумішей.

Відомі реакції, що протікають при здійсненні такого очищення:



Показниками ефективності очищення водневмісних газових сумішей від CO є концентрація CO на виході з реактора і вибірковість процесу стосовно реакції окиснення CO, що визначається як відношення кількості кисню, витраченого на окиснення CO, до кількості кисню, витраченого в обох реакціях:

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{[\text{CO}]_0 - [\text{CO}]}{[\text{O}_2]_0 - [\text{O}_2]} \cdot 100\%,$$

де: [CO]<sub>0</sub> і [O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> - концентрації CO і O<sub>2</sub> на вході в реактор; [CO] і [O<sub>2</sub>] - концентрації CO і O<sub>2</sub> на виході з реактора, відповідно.

Відомий спосіб проведення реакції окиснення оксиду вуглецю в присутності водню, де як катализатор використовують CuO, нанесений на CeO<sub>2</sub> (G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, Catal. Letters 73, 1, 2001). Вміст міді в такому катализаторі складає від 2,8 до 8,7 мас. %. Недоліками цього способу є невисока селективність процесу, істотне падіння активності катализатора при додаванні в реакційну суміш вуглекислого газу і пари води, у цьому випадку температура процесу перевищує 170 °C.

Іншим відомим способом є процес на катализаторі Pt, нанесеної на цеоліти (US 6168772, C01B3/38, BO 1J29/064.02.012001), у якому застосовується багатоступінчастий реактор селективного окиснення з оптимізацією кількості подаваного кисню на кожній стадії. Вміст платини в такому катализаторі складає 6,4 мас. %. Недоліком зазначеного способу є значне апаратне ускладнення системи, а також дуже високий вміст платини. Роботи в області окиснення CO у водневмісних газових сумішах (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. //Applied Catal. A:General, 159, (1997), 159-169;

Watanabe M, Uchida H., Igarashi H., Suzuki M. Pt Catalyst Supported on Zeolite for Selective Oxidation of CO in Reform Gases. //Chem. Lett., (1995) 25) показали, що даний катализатор працює при температурах, що перевищують 200 °C (тобто, приблизно, на 100 °C вище, ніж робоча температура паливного елемента). Крім того, у присутності H<sub>2</sub>O спостерігається значне зниження активності катализатора.

Найбільш близьким є спосіб проведення реакції окиснення оксиду вуглецю в присутності водню шляхом окиснення киснем або повітрям у дві стадії, причому як на першій, так і на другій стадії може бути використаний принаймні один шар катализатора (РФ 2211081, B01D53/62, C01B3/58, 27.08.03). На першій стадії використовують високоселективні катализатори на основі міді або марганцю, в яких активним компонентом є CuO-CeO<sub>2</sub> або MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>, з вмістом CuO або MnO<sub>2</sub> 1,0-10 мас. % як у масивному вигляді, так і нанесені на оксиди алюмінію, цирконію, кремнію, і/або сполуки на їхній основі, або ж на графітоподібний вуглецевий матеріал. На другій стадії використовують катализатори на основі благородних металів, що як активний компонент містять платину, паладій, рутеній, родій, іридій, переважно, рутеній і платину, нанесені на оксиди алюмінію, цирконію, церію, кремнію і/або сполуки на їхній основі, або ж на графітоподібний вуглецевий носій у кількості не менш 0,01 мас. %, переважно, 0,05-5,0 мас. %, а також катализатори, активний компонент яких складається із сумішей, сполук або сплавів металів (платини, паладію, рутенію, родію, ренію, іридію, кобальту, золота, міді, марганцю, заліза й ін.), що містять два і більш металів, нанесених на оксиди алюмінію, цирконію, церію, кремнію і/або сполуки на їхній основі, а також на графітоподібний вуглецевий матеріал із сумарним вмістом металів не менш 0,01 мас. %. Кожен шар катализатора як на першій, так і другій стадіях працює при різних температурах. Кисень або повітря в зону реакції подають тільки на першій стадії. Процес здійснюють при мольному відношенні кисню до оксиду вуглецю, що присутні у збагаченій воднем газовій суміші, від 0,5 до 3, при температурі не нижче 20 °C, тиску не нижче 0,1 атм. Водневмісна газова суміш, що очищується, може містити у своєму складі не менше 0,1 об. % діоксиду вуглецю, не менше 0,1 об. % пари води, не менш 0,1 об. % азоту.

Такий підхід, заснований на двостадійному очищенні збагачених воднем сумішей від домішок CO, має ряд переваг у порівнянні з одностадійним процесом з використанням тільки одного шару катализатора:

- за рахунок використання шару, що містить платину, або його композицій з іншими металами і їхніми оксидами (паладієм, рутенієм, родієм, ренієм, іридієм, кобальтом, золотом, міддю, марганцем, залізом і ін.), нанесених на оксиди алюмінію, цирконію, церію, кремнію і/або сполук на їхній основі, а також на графітоподібний вуглецевий матеріал, досягається глибоке очищення водневмісних сумішей до 10 частина на мільйон;

- використання шару, що містить оксиди міді і церію, у тому числі нанесених на різні носії (оксиди алюмінію, цирконію, кремнію), дозволяє підвищити ефективність процесу за рахунок відсутності в цьому шарі дорогоцінних металів з однієї сторони і зниженням температури реакції в першому шарі до 130 °С.

Задачею, на рішення якої спрямований винахід, що заявляється, є підвищення ефективності двостадійного способу проведення процесу окиснення СО у водневмісних газових сумішах.

Технічний результат - зниження температури процесу.

Задача вирішується завдяки використанню для першої стадії каталізатора, що містить не менше 6,5 мас. % оксиду міді і не менше 23 мас. % оксиду церію, нанесених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, модифікований домішками оксидів гафнію, заліза або кальцію, або алюмінію, або кремнію, або їхньою будь-якою сумішшю в кількості: оксиду гафнію (1 мас. %), оксиду заліза (0,3 мас. %), оксиду кальцію (0,5 мас. %), оксиду алюмінію (0,5 мас. %), оксиду кремнію (0,3 мас. %).

Всупереч традиційним уявленням про підвищення каталітичної активності діоксиду цирконію зі збільшенням його питомої поверхні, нами було встановлено, що в реакції окиснення монооксиду вуглецю залежність температури досягнення повного окиснення СО від температури прожарювання діоксиду цирконію і відповідно від величини питомої поверхні, що падає зі збільшенням температури обробки, носить нелінійний характер (Г.Р. Космамбетова, П.Е. Стрижак, Э.М. Мороз, Т.Е. Константинова, А.В. Гуральский, В.П. Колько, В.И. Гриценко, И.А. Даниленко, О.А. Горбань Влияние условий приготовления наноразмерного диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на его каталитические свойства в реакции окисления СО. //Теорет. и эксперим. химия. - 2007. - Т.43, №2. - С.96-101). Найбільш низькі температури досягнення повного окиснення СО спостерігалися на зразках діоксиду цирконію тетрагональної модифікації, прожарених при 1000 °С і 300 °С, а також діоксиди цирконію моноклінної модифікації. Попередньо розраховані зміни енергій Гіббса двох конкуруючих реакцій (окиснення СО і окиснення водню) показали, що різниця між цими двома величинами зменшується зі збільшенням температури (Г.Р. Космамбетова, В.И. Гриценко, П.Е. Стрижак, А.М. Кордубан. Влияние природы носителя оксидных медноцериевых катализаторов на избирательное окисление СО в обогащенных водородом смесях, //Теорет. и эксперим. химия. - 2006. - Т.42, №2. - С.119-124).

Тому для одержання більш високих показників вибіркової стосовно реакції окиснення СО необхідно створити каталізатор з робочим діапазоном температур у максимально низькій області. Для створення такого каталізатора як носія оксидного мідноцерієвого каталізатора першого шару був використаний діоксид цирконію моноклінної модифікації, що містить модифікуючі добавки оксидів, заліза, і/або кальцію, і/або алюмінію, і/або кремнію, і/або їхньою будь-якою сумішшю.

Шляхом широкого варіювання складу активних компонентів: оксидів міді і церію було встановлено, що для зниження температури досягнення 100% конверсії СО у збагачених воднем сумішах необхідно, щоб вміст діоксиду церію в каталізаторі був не нижче 23 мас. %, а вміст оксиду міді в каталізаторі повинен бути не нижче 6,5 мас. %. Вміст модифікуючих добавок, не нижче (не вище): оксиду гафнію 1÷1,5 мас. %; оксиду заліза 0,3÷0,4 мас.%; оксиду кальцію 0,5÷0,6 мас. %; оксиду алюмінію 0,5÷1,0 мас. %; оксиду кремнію 0,3÷0,6 мас. %. Переважно, вміст модифікуючих добавок у діоксиді цирконію складає, мас. %: оксиду гафнію (1 мас. %), оксиду заліза (0,3 мас. %), оксиду кальцію (0,5 мас. %), оксиду алюмінію (0,5 мас. %), оксиду кремнію (0,3 мас. %).

Задача вирішується також способом очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю в присутності водню шляхом окиснення оксиду вуглецю киснем або повітрям у дві стадії, причому як на першій, так і на другій стадії застосовують принаймні один шар каталізатора, на першій стадії використовують каталізатор, що містить  $\text{CuO-}\text{CeO}_2$ , нанесені на діоксид цирконію, на другій стадії використовують каталізатор на основі благородних металів, кисень або повітря в зону реакції подають тільки на першу стадію, процес здійснюють при мольному співвідношенні кисню до оксиду вуглецю від 0,5 до 3, при тиску не нижче 0,1 атм, на першій стадії використовують каталізатор описаного вище складу. Процес здійснюють при температурі 110-130 °С.

На Фіг. 1 показані залежності температури досягнення 10 %, 50 % і 100 % перетворення СО на оксидному мідноцерієвоцирконієвому каталізаторі (6,5 мас. % оксиду міді) від вмісту діоксиду церію в каталізаторі.

Фіг. 1 демонструє, що при зменшенні вмісту діоксиду церію до 10 мас. % температура досягнення 100 % конверсії СО зростає до 130 °С.

Сутність запропонованого винаходу ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі у дві стадії із двома шарами каталізатора. У першому шарі при температурі 110 °С знаходиться каталізатор, що містить 6,5 мас. % оксиду міді і 23 мас. % оксиду церію, нанесених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, модифікований оксидами гафнію (1 мас.%) заліза (0,3 мас. %), кальцію (0,5 мас. %), алюмінію (0,5 мас. %), кремнію (0,3 мас. %). В другому шарі при температурі 110 °С знаходиться каталізатор, що містить 1,0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш містить, об. %: 2 СО, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>.

Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар 3,3 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>, на другий шар

3,3 см<sup>3</sup>·г<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

## Приклад 1

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
110	0,001	75,0
115	0,0008	73,3
110*	0,001	74,7

\* - результати вимірів, отримані після 40 годин роботи каталізатора

## Приклад 2.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі у дві стадії із двома шарами каталізатора. У першому шарі при температурі 100 °C знаходиться каталізатор, що містить 12 мас. % оксиду міді і 23 мас. % оксиду церію, нанесених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, модифікований оксидами гафнію (1,0 мас. %) заліза (0,3 мас. %), кальцію (0,5 мас. %), алюмінію

(0,5 мас. %), кремнію (0,3 мас. %). В другому шарі при температурі 100 °C знаходиться каталізатор, що містить 1,0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш складається з об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>.

Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, на другий шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

## Приклад 2

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
100	0,0008	74,1
105	0,0009	72,3

## Приклад 3.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі у дві стадії із двома шарами каталізатора. У першому шарі при температурі 110 °C знаходиться каталізатор, що містить 6,5 мас. % оксиду міді і 29 мас. % оксиду церію, нанесених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, модифікований оксидами гафнію (1,0 мас.%) заліза (0,3 мас. %), кальцію (0,5 мас. %),

алюмінію (0,5 мас. %), кремнію (0,3 мас. %). В другому шарі при температурі 110°C знаходиться каталізатор, що містить 1,0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш складається, об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>. Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар

5,0 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, на другий шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

## Приклад 3

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
110	0,001	73,8
115	0,0008	74,4

## Приклад 4.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють у реакторі у дві стадії із двома шарами каталізатора. У першому шарі при температурі 130°C знаходиться каталізатор, що містить 5 мас. % CuO-CeO<sub>2</sub>. В другому шарі при температурі 130 °C знаходиться каталізатор,

що містить 1.0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш складається, об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>. Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар 5,0 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, на другий шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

## Приклад 4

Температура реакції, °C	Концентрація CO (про. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
130	0,001	73,8
135	0,0007	73,2

Даний приклад демонструє, що при використанні в першому шарі оксидного мідноцерієвого

каталізатора температура реакції вибіркового окиснення CO у збагачених воднем сумішах зростає до 130 °C.

#### Приклад 5.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі в одну стадію з одним шаром каталізатора. У реакторі при температурі 110 °C знаходиться каталізатор, що містить 6,5 мас. % оксиду міді і 23 мас. % оксиду церію нане-

сених на діоксид цирконію моноклінної модифікації модифікований оксидами гафнію (1,0 мас. %) заліза (0,3 мас. %), кальцію (0,5 мас. %), алюмінію (0,5 мас. %), кремнію (0,3 мас. %). Реакційна газова суміш складається об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>. Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на шар каталізатора 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

Приклад 5

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
110	0,01	99,2
115	0,008	99,3

Даний приклад демонструє, що незважаючи на високу вибірковість у відношенні окиснення CO, при проведенні процесу тільки на одному оксидному шарі каталізатора не досягаються необхідні показники залишкового вмісту CO на виході з реактора.

#### Приклад 6.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі у дві стадії із двома шарами каталізатора. У першому шарі при температурі 130 °C знаходиться каталізатор, що містить 12 мас. % оксиду міді і 23 мас. % оксиду церію, нане-

сених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, що містить домішки оксиду гафнію 2,0 мас. %; оксиду заліза 0,03 мас. %; оксиду кальцію 0,04 мас. %; оксиду алюмінію 0,05 мас. %; оксиду кремнію 0,05 мас. %. В другому шарі при температурі 130 °C знаходиться каталізатор, що містить 1,0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш складається об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>. Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, на другий шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

Приклад 6

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
120	0,001	73,5
135	0,001	73,8

Приведений приклад демонструє, що при використанні як носія діоксиду цирконію, що містить домішки оксидів гафнію, заліза, кальцію, алюмінію, кремнію в інтервалі, що відрізняється від нижчеподаного: оксиду гафнію 1÷1,5 мас. %; оксиду заліза 0,3÷0,4 мас. %; оксиду кальцію 0,5÷0,6 мас. %; оксиду алюмінію 0,5÷1,0 мас. %; оксиду кремнію 0,3÷0,6 мас. %. глибоке очищення водневмісної суміші від CO досягається при температурі 120 °C.

#### Приклад 7.

Очищення водневмісних газових сумішей від оксиду вуглецю здійснюють шляхом його вибіркового окиснення в реакторі у дві стадії із двома ша-

рами каталізатора. У першому шарі при температурі 130 °C знаходиться каталізатор, що містить 12 мас. % оксиду міді і 23 мас. % оксиду церію, нанесених на діоксид цирконію моноклінної модифікації, отриманий прожарюванням гідроксиду цирконію при 1000 °C. В другому шарі при температурі 130 °C знаходиться каталізатор, що містить 1,0 мас. % Pt/C. Реакційна газова суміш складається об. %: 2 CO, 1,5 O<sub>2</sub>, 0,1 CO<sub>2</sub>, 0,1 H<sub>2</sub>O, 0,3 азоту, 96 H<sub>2</sub>. Об'ємна швидкість подачі реакційної суміші на перший шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>, на другий шар 3,3 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>; процес проводять при атмосферному тиску.

Отримані результати наведені в таблиці.

Приклад 7

Температура реакції, °C	Концентрація CO (об. %) на виході з реактора	Вибірковість, %
130	0,0008	74,5
135	0,0009	72,8

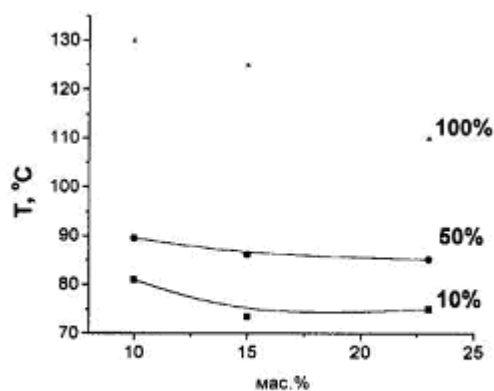
Приведений приклад демонструє, що при використанні як носія діоксиду цирконію, що не містить домішки оксидів гафнію, заліза, кальцію,

алюмінію, кремнію глибоке очищення водневмісної суміші від CO досягається при температурі 130 °C.

Таким чином, як видно з приведених прикладів винахід дозволяє знизити температуру процесу від

130 °С до 110 °С за рахунок використання в першому шарі каталізатора зазначеного складу при

збереженні високої вибіркової у відношенні окиснення СО.



Фіг.1