

УДК 544.478; 542.97; 546.73; <https://doi.org/10.37878/2708-0080/2022-3.08>

<https://orcid.org/0000-0001-8999-6577>

<https://orcid.org/0000-0001-5323-3623>

<https://orcid.org/0000-0001-7159-5249>

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА РЕАКЦИЕЙ СДВИГА ВОДЯНОГО ГАЗА НА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Со-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ



Н.Ж. ЖАНТУРГАНОВ^{1,2},
магистрант КБТУ,
zhanturganov95@gmail.com

Е.А. БОЛЕУБАЕВ¹, научный сотрудник, yerzhanboleubai@gmail.com

Ш.С. ИТКУЛОВА^{1,2}, кандидат химических наук, ассоц. профессор, s.itkulova@ifce.kz

¹ИНСТИТУТ ТОПЛИВА, КАТАЛИЗА И ЭЛЕКТРОХИМИИ ИМ. Д.В. СОКОЛЬСКОГО,
Республика Казахстан, 050000, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

²КАЗАХСТАНСКО-БРИТАНСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ,
Республика Казахстан, 050010, г. Алматы, ул. Толе би, 59

Современная нефтепереработка требует все большего количества водорода для проведения гидрогенизационных процессов и гидрооблагораживания все более тяжелой нефти и получения высококачественных продуктов. Реакция сдвига водяного газа (WGSR) – взаимодействие паров воды с оксидом углерода является одной из стадий промышленного производства водорода. Несмотря на достаточную освоенность процесса, не прекращаются поиски более эффективных катализаторов для данного производства.

В данной работе были синтезированы и изучены в процессе производства водорода путем WGSR новые биметаллические кобальтсодержащие нанесенные на оксид алюминия катализаторы с небольшими добавками благородных металлов, приготовленных методом золь-гель. Общее содержание металлов составляло 5 мас.%. Соотношение Со:М=98:2, где М=Rh или Pd.

Было изучено влияние температуры процесса и природы добавок на поведение синтезированных катализаторов. Показано, что 5% Co-M/Al₂O₃ золь-гель катализаторы обладают высокой активностью, при t=390° степень конверсии оксида углерода достигает 96.5-97.5 % в зависимости от природы металла. Основными продуктами реакции являются водород и диоксид углерода. Оба катализатора могут быть отнесены к высокотемпературным катализаторам реакции сдвига водяного газа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: реакция сдвига водяного газа, Co-содержащий нанесенный катализатор, водород, оксиды углерода.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ БИМЕТАЛДЫ Co-ҚҰРАМДЫ ҚОНДЫРЫЛҒАН КАТАЛИЗАТОРЛАРМЕН СУДЫҢ КЕРІ ЫҒЫСУ РЕАКЦИЯСЫНДАҒЫ СУТЕК ӨНДІРУ

Н.Ж. ЖАНТҰРҒАНОВ^{1,2}, ҚБТУ магистранты, zhanturganov95@gmail.com

Е.А. БОЛЕУБАЕВ¹, ғылыми қызметкер, yerzhanboleubai@gmail.com

Ш.С. ИТҚҰЛОВА^{1,2}, химия ғылымдарының кандидаты, қауымдастарылған профессор, s.itkulova@ifce.kz

¹АҚ «Д.В. СОКОЛЬСКИЙ АТЫНДАҒЫ ЖАНАРМАЙ, КАТАЛИЗ ЖӘНЕ ЭЛЕКТРОХИМИЯ ИНСТИТУТЫ»,
Қонаев көшесі, 142, 05000, Алматы, Қазақстан

²ҚАЗАҚСТАН-БРИТАН ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ,
Төле би көшесі, 59, 050010, Алматы, Қазақстан

Заманауи мұнай өңдеу саласы ауыр мұнайдың гидрогенизация процесстерін жүргізу үшін және одан жоғары сапалы өнім алу үшін сутегінің мөлшері көбеюі қажет. Судың кері ығысу реакциясы – бу және көміртегі оксиді әрекеттесуі өнеркәсіптік сутегі өндірісінің кезеңдерінің бірі болып табылады. Процестің жеткілікті игерілуіне қарамастан, бұл процесс үшін тиімді катализаторларды іздеу тоқтатылмайды. Бұл жұмыста золь-гель әдісімен дайындалған алюминий оксидіне қондырылған биметаллды кобальт және аздаған асыл металдар қоспалары бар жаңа катализаторлар синтезделіп, зерттелді. Металдардың жалпы мөлшері 5% масса бойынша. Co:M қатынасы 98:2, мұндағы M=Rh немесе Pd. Процесс температурасы мен қоспалардың табиғаты синтезделген катализаторлардың әрекетіне әсері зерттелді. 5% Co/Al₂O₃ золь-гель катализаторлары жоғары белсенділікке ие екендігі көрсетілген, t=390°C кезінде көміртегі оксидінің конверсия дәрежесі металдың табиғатына байланысты 96.5-97.5% жетеді. Реакцияның негізгі өнімдері сутегі мен көмірқышқыл газы болып табылады. Екі катализаторды да жоғары температуралы судың кері ығысу реакциясының катализаторларына жатқызуға болады.

ТҮЙІН СӨЗДЕРІ: судың кері ығысу реакциясы, Co-құрамды қондырылған катализатор, сутегі, көміртек тотығы.

PRODUCTION OF HYDROGEN BY A WATER GAS SHIFT REACTION ON SOL-GEL BIMETALLIC Co-CONTAINING CATALYSTS

N.Z. ZHANTURGANOV^{1,2}, MSc Student, zhanturganov95@gmail.com

Y.A. BOLEUBAYEV¹, researcher, yerzhanboleubai@gmail.com

S.S. ITKULOVA^{1,2}, PhD, Assoc. Prof., s.itkulova@ifce.kz

¹D.V. SOKOLSKY INSTITUTE OF FUEL, CATALYSIS, AND ELECTROCHEMISTRY,
142, Kunaev str., 050000, Almaty, Kazakhstan

²KAZAKH BRITISH TECHNICAL UNIVERSITY,
59, Tole bi str., 050010, Almaty, Kazakhstan

Modern oil refining requires an increasing amount of hydrogen to carry out hydrogenation processes and hydrotreatment of increasingly heavy oil and obtain high-quality products. Water gas shift reaction (WGSR) being the interaction of steam with carbon monoxide is one of the stages of industrial hydrogen production. Despite the sufficient development of the process, the search for more efficient catalysts for this process does not stop. In this work, the bimetallic cobalt-containing alumina supported catalysts modified with small amount of noble metals and prepared by the sol-gel method were synthesized and tested in WGSR. The total metal content was 5 mass %, a ratio of Co:M=98:2, where M=Rh or Pd. The effect of process temperature and the nature of additives on behavior of synthesized catalysts has been studied. It has been shown that the sol-gel 5% Co-M/Al₂O₃ catalysts have high activity, thus at t=390°C the extent of carbon oxide conversion reaches 96.5-97.5% depending on the nature of the second metal. The main products of the reaction are hydrogen and carbon dioxide. Both catalysts can be considered as high-temperature catalysts for WGSR.

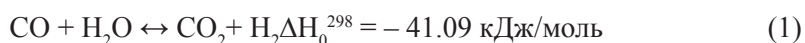
KEY WORDS: water-gas shift reaction, Co-containing supported catalyst, hydrogen, carbon oxides.

Введение. Водород – один из важнейших химических продуктов, использующийся в крупнотоннажном производстве аммиака, метанола, в нефтепереработке. Доля водорода, потребляемая для процессов нефтепереработки составляет 37% в структуре производства и потребления водорода [1], и в будущем объемы водорода для удовлетворения нужд нефтепереработки будут только возрастать. Это связано с увеличением мировой потребности в моторных топливах, что вызывает необходимость использования в нефтепереработке все более тяжелого сырья, включая нетрадиционное тяжелое нефтяное сырье (ТНС): тяжелые нефти, природные битумы, тяжелые остаточные нефтяные фракции (гудрон, мазут), битуминозные пески и горючие сланцы [2]. Такие процессы их гидрооблагораживания, как гидроочистка, гидрокрекинг и др. гидрогенизационные процессы, направленные на повышение качества продуктов нефтепереработки, требуют больших количеств водорода и развития методов его получения.

Водород является самым экологически чистым высококалорийным энергоносителем. Очевидны экологические и энергоресурсосберегающие преимущества водородных технологий в различных областях экономики, в первую очередь, таких как топливные элементы [3,4].

Водород практически не встречается в природе в чистом виде, и он производится различными методами, среди которых наиболее распространённым и дешевым в настоящее время является паровая конверсия метана, на долю которого приходится до 85% мирового производства [1].

Реакция сдвига водяного газа (WaterGasShiftReaction – WGSR), открытая итальянским физиком Феличе Фонтана в конце 19 века [5], является одним из этапов промышленного процесса производства водорода. WGSR используется для превращения оксида углерода – CO, полученного при паровом риформинге метана, в водород и диоксид углерода – CO₂ согласно уравнению (1).



По реакции сдвига водяного газа – WGSR помимо водорода образуется также диоксид углерода (1), который можно улавливать и использовать для других целей.

Этот факт позволяет классифицировать данную реакцию как процесс с нулевым выделением CO_2 [6].

Реакция сдвига водяного газа кинетически и термодинамически ограничена, она является одновременно обратимой и экзотермической реакцией. Как экзотермическая реакция, WGSR требует низкой температуры для увеличения степени конверсии; однако, для достижения приемлемой скорости реакции она требует повышенных температур, что вызовет снижение степени конверсии CO . WGSR протекает без изменения объема, поэтому нет возможности сдвинуть равновесие реакции вправо за счет повышенного давления. Тем не менее, увеличение общего давления приводит к росту скорости достижения равновесного состояния. Увеличение соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ увеличивает конверсию монооксида углерода, однако по соображениям снижения затрат следует избегать большого избытка пара. Для катализаторов на основе железа минимальный избыток пара необходим для предотвращения чрезмерного восстановления катализатора, приводящее к метанированию [7,8]; для медных катализаторов этот факт не является критичным.

С учетом противоположного влияния температуры на состояние химического равновесия и скорость химической реакции, используются различные типы катализаторов, работающие в разных температурных диапазонах. Они делятся на высокотемпературные (ВТ) и низкотемпературные (НТ) катализаторы [9]. Реакция обычно проводится в двух реакторах, работающих при высокой (300-500°C) и низкой температурах (200-300°C) с использованием катализаторов Fe-Cr и $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ соответственно [10]. При более высоких температурах достигается степень конверсии CO , равная 95-97%. Оставшийся CO (3-5%) конвертируют на катализаторах на основе Cu при низких температурах.

Традиционными для проведения реакции в областях высоких и низких температур являются железо-хромовые и медно-цинковые катализаторы соответственно [11]. Типичный состав высокотемпературных катализаторов, работающих в температурном диапазоне 310-450°C: 70-74,2% Fe_2O_3 , 8-10% Cr_2O_3 и 0,2% MgO , остальное – переменного состава. В качестве активной фазы катализатора выступает Fe_3O_4 , в то время как оксид хрома является структурным модификатором. Оксид хрома – Cr_2O_3 замедляет термическое спекание магнетита, а также предотвращает потерю активной площади поверхности катализатора при высоких температурах. Используя высокотемпературные катализаторы, можно достичь остаточной концентрации CO – 3%, что соответствует равновесной концентрации при 450°C [12,13]. Однако, из-за риска утечки токсичного Cr(VI) ведутся разработки катализаторов, не содержащих хрома [14].

Низкотемпературный процесс (НТС – Низкотемпературный сдвиг) осуществляется в диапазоне температур 200-250°C. Типичные катализаторы для НТС имеют следующий состав: 32,7% CuO , 47% ZnO и 11% Al_2O_3 . Катализатор имеет площадь поверхности 42 м²/г и площадь поверхности металлической меди – 13 м²/г с объемом пор 0,11 см³/г [15]. Оксид меди является активным центром катализатора, оксид цинка – структурным промотором, а оксид алюминия – химическим промотором [5]. Использование низкотемпературных катализаторов позволяет достичь остаточной концентрации CO – 0,1% [7]. Одним из преимуществ низкотемпературных

катализаторов сдвига водяного газа является их низкая активность в отношении побочных реакций [16-17]. Основными недостатками низкотемпературных катализаторов являются их подверженность к отравлению сернистыми соединениями, галогенами и ненасыщенными углеводородами, низкая термическая стабильность и сложность их активации [18-19].

Несмотря на давнее промышленное использование процесса WGSR, поиск более активных и эффективных катализаторов оптимальных параметров процесса все еще продолжается. Для коммерческого применения катализаторы WGSR должны быть свободны от некоторых присущих им недостатков, таких как низкие стабильность и активность, необходимость специальной предварительной обработки и регенерации. Еще одним важным параметром катализаторов является их стойкость к каталитическим ядам, особенно к соединениям серы, которые часто присутствуют в составе конвертируемых газовых смесей.

Несмотря на простоту реакции и обширные исследования на протяжении многих лет, механизм реакции WGSR все еще остается спорным и сложным из-за чувствительности катализаторов к незначительным изменениям условий эксплуатации. Существует два основных механизма реакции: окислительно-восстановительный механизм и ассоциативный (Ленгмюра-Хиншелвуда) механизм. Общепринято, что при высоких температурах реакция WGSR протекает по окислительно-восстановительному механизму, когда молекула CO адсорбируется на поверхности катализатора и забирает один атом кислорода из носителя, представляющего собой оксид металла, с образованием диоксида углерода. При потере кислорода оксидом металла создается кислородная вакансия, которая заполняется при диссоциации молекулы воды с образованием атомов водорода и кислорода. Атомы водорода соединяются и десорбируются в виде газообразного водорода, тогда как атом кислорода захватывается кислород-дефицитной решеткой оксида металла (уравнения 2,3) [20].



Недавние экспериментальные исследования подтверждают, что окислительно-восстановительный механизм является преобладающим для высокотемпературных катализаторов на основе переходных металлов, нанесенных на оксиды металлов [21]. При этом каталитическая активность металлов снижается в следующей последовательности [22]:



Носители обычно играют важную роль в поверхностном катализе в результате электронного взаимодействия между носителем и активной фазой. Среди кобальтовых нанесенных катализаторов наибольшей активностью обладают катализаторы, нанесенные на оксид алюминия – Co/Al₂O₃. Преимущество γ-Al₂O₃ заключается в его значительно более высокой площади поверхности по сравнению с другими типами носителей. Стабильность нанесенного на оксид алюминия Co сильно зависит от его содержания, температуры прокаливания, размера активных частиц, пластичности,

метода приготовления и т.д. [23]. Катализаторы на основе оксида алюминия содержат сульфиды кобальта и меди или кобальта и никеля в качестве активных ингредиентов. Особенностью этих катализаторов является их устойчивость к сере [24].

Для работы катализаторов без потери стабильности, а также для уменьшения осаждения углерода необходимы промоторы. Одними из наиболее термически стабильных являются благородные металлы [25].

В данной работе были изучены новые биметаллические катализаторы, содержащие кобальт в качестве основного компонента, модифицированные добавками палладия или родия и нанесенные на оксид алюминия. Каталитическая активность была протестирована в реакции сдвига водяного газа (WGSR) при атмосферном давлении и варьировании температуры.

Материалы и методы исследований. Процесс WGSR проводился в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объем катализатора составлял 6 мл. Вода подавалась с контролируемой скоростью с помощью шприцевого насоса “Perfusor FM BRAUN”, подключенного к устройству через соединительную трубку, оборудованную системой нагрева, предназначенной для испарения воды. Пар смешивали с монооксидом углерода (99,9% об. чистоты) и аргоном (99,9% об. чистота), используемого в качестве балансового газа (10 об.%), поступающего из баллонов. Скорости газов (монооксида углерода и аргона) регулировались и контролировались с помощью регуляторов массового расхода (F201CV, серия EL-FLOW). Объемная скорость газа составляла 1000 ч⁻¹. Соотношение пара и монооксида углерода – H₂O/CO варьировалось в пределах 1/1-2/1. Температура варьировалась в диапазоне 250-450° С. Продолжительность испытания катализаторов составляла 8-20 часов.

Состав входного и выходного газовых потоков определяли с помощью газового хроматографа Хроматек Кристалл 5000.1, оснащенного двумя детекторами по теплопроводности – ДТП и двумя насадочными колонками: NaX 60/80 и Hayesep R 80/100, для определения содержания CO, H₂, CO₂, CH₄, O₂, Ar.

Были синтезированы два катализатора состава: 5% Co-Rh(98:2)/Al₂O₃ и 5% Co-Pd(98:2)/Al₂O₃. Катализаторы были получены золь-гель методом – модифицированным методом Печини.

Степень конверсии CO (X(CO),%) рассчитывали по формуле, приведенной ниже:

$$X(\text{CO}) = (V_{\text{вх}}^{\text{CO}} - V_{\text{вых}}^{\text{CO}}) / V_{\text{вх}}^{\text{CO}} \times 100\%, \quad (4)$$

где $V_{\text{вх}}^{\text{CO}}$ – мольный поток CO на входе, $V_{\text{вых}}^{\text{CO}}$ – мольный поток CO на выходе.

Степень конверсия воды не рассчитывалась. Выходы продуктов реакции: водород, диоксид углерода и метан (Y_{H_2} , Y_{CO_2} и Y_{CH_4} соответственно) выражается как их количество, образующееся на грамм катализатора в секунду (мкмоль/(г·с)).

Результаты и обсуждение. Важными параметрами процесса WGSR являются температура реакции и соотношение H₂O/CO. Влияние температуры и H₂O/CO на конверсию монооксида углерода и выход продуктов в WGSR на синтезированных катализаторах было изучено при атмосферном давлении.

При тестировании катализатора 5% Co-Pd(98:2)/Al₂O₃ в WGSR при атмосферном давлении, H₂O/CO = 2/1 и $V_0 = 1000 \text{ ч}^{-1}$ было обнаружено, что зависимость степени

превращения монооксида углерода от температуры характеризуется максимумом при 390°C (рисунки 1). Степень конверсии CO при этой температуре составляет 97,5%. Дальнейшее повышение температуры до 430°C приводит к постепенному незначительному снижению конверсии монооксида углерода до 95,7%. Основными продуктами реакции при температурах до 350°C являются водород и углекислый газ. Их выходы практически равны в области температур 250-380°C и изменяются симбатно степени превращения монооксида углерода. Выходы водорода и диоксида углерода достигают максимума 26,0 и 26,3 мкмоль/(г·с) соответственно при температуре 390°C (рисунки 1). С дальнейшим ростом температуры до 430°C разница в выходах водорода и диоксида углерода усиливается в результате образования и увеличения выхода метана. При $t < 300^\circ\text{C}$ образования метана не наблюдалось, максимальный выход – 0,61 мкмоль/(г·с) происходит при температуре 400°C (рисунки 1).

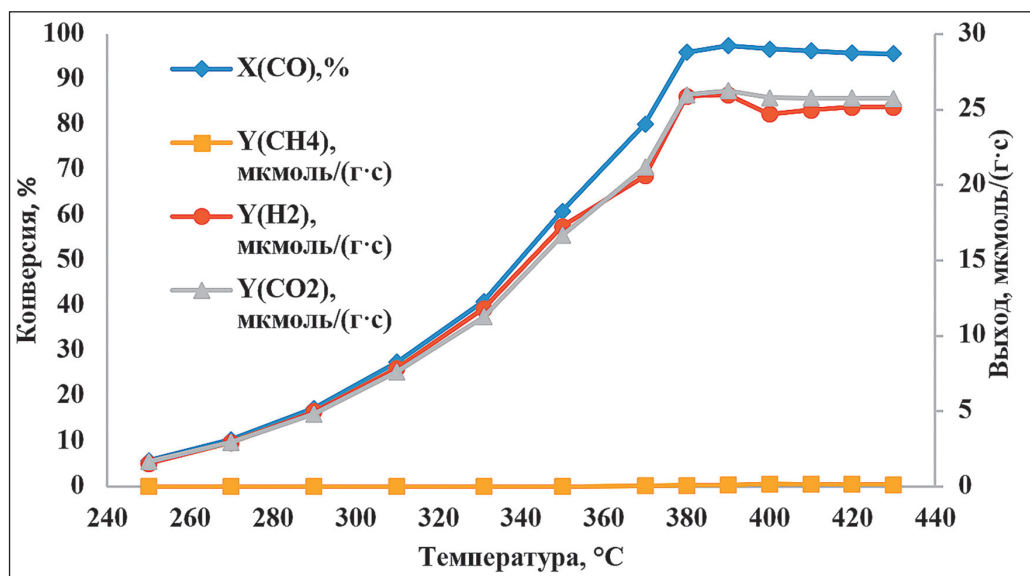


Рисунок 1 – Влияние температуры на параметры реакции водяного сдвига на золь-гель 5%Co-Pd(98:2)/Al₂O₃, H₂O/CO = 2/1, P=1 атм, V₀=1000 ч⁻¹

Тестирование катализатора, модифицированного родием – Co-Rh(98:2)/Al₂O₃, в тех же условиях показало, что максимальная степень конверсии оксида углерода 96,5% достигается при 390°C (рисунки 2). Выходы водорода и углекислого газа почти равны и достигают в максимуме 27,4 и 27,9 мкмоль/(г·с) соответственно при $t=370^\circ\text{C}$. При температуре выше 290°C происходит образование незначительного количества метана (менее 0,002%). При температуре 410°C, образование метана достигает 1,19 мкмоль/(г·с).

В таблице 1 приведены сравнительные данные по золь-гель 5% Co-M(98:2)/Al₂O₃ катализаторам. Степень конверсии оксида углерода незначительно ниже на катализаторе, промотированном родием, X(CO) – 96,5 против 97,5% для промотированного Pd, также на первом катализаторе в два раза выше метанирование – 1,2 и 0,6 мкмоль/(г·с) соответственно. Но при этом выход водорода выше на Rh-промотированном катализаторе.

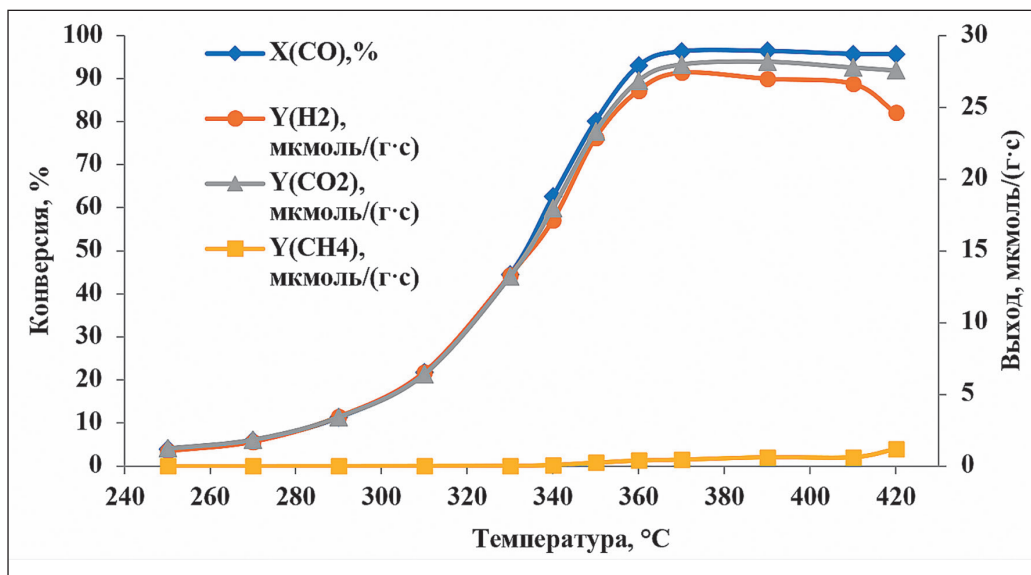


Рисунок 2 – Влияние температуры на параметры реакции водяного сдвига на золь-гель 5%Co-Rh(98:2)/Al₂O₃, H₂/CO = 2/1, P=1 атм, V₀=1000 ч⁻¹

Таблица 1 – Сравнение активности золь-гель 5%Co-M(98:2)/Al₂O₃ катализаторов в WGSR, H₂/CO = 2/1, P=1 атм, t=390°C, V₀=1000 ч⁻¹

Катализатор	Степень конверсии CO, %	Выход продукта, мкмоль/(г·с)		
		H ₂	CO ₂	CH ₄
5%Co-Pd(98:2)/Al ₂ O ₃	97,5	26,0	26,3	0,6
5%Co-Rh(98:2)/Al ₂ O ₃	96,5	27,4	27,9	1,2


Оба катализатора работали без потери стабильности в течение их тестирования. В *таблице 2* приведены значения удельной площади поверхности свежих и отработанных образцов катализаторов. Происходит незначительное снижение площади поверхности обоих катализаторов после их эксплуатации, что может объясняться наличием адсорбированных на поверхности продуктов реакции, которые не удалялись после проведения процесса.

Таблица 2 – Удельная поверхность катализаторов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г	
	Исходный	Отработанный
5%Co-Pd(98:2)/Al ₂ O ₃	245,3	210,3
5%Co-Rh(98:2)/Al ₂ O ₃	215,3	207,4

Выводы. Оба исследованных Со-содержащих катализатора проявляют высокую активность в реакции сдвига водяного газа с образованием водорода. Степень конверсии монооксида углерода достигает в максимуме 97,5% и 96,5% для нанесенных на оксид алюминия Со-Pd и Со-Rh катализаторов соответственно.

Одним из преимуществ разработанных катализаторов является отсутствие хрома в их составе. Изученные катализаторы могут быть отнесены к высокотемпературным катализаторам для процесса WGSR. Планируются дальнейшие исследования катализаторов с целью масштабирования процесса получения водорода с помощью WGSR реакции.

Полученные результаты работы могут быть использованы для разработки технологии производства водорода с целью дальнейшего промышленного внедрения в Казахстане. 

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP08855848).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Шафиев Д.Р., Трапезников А.Н., Хохонов А.А., Агарков Д.А., Бредихин С.И., Чичиров А.А., Субчева Е.Н. Методы получения водорода в промышленном масштабе. Сравнительный анализ. Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т.34. – № 12. – С. 54-57. [Shafiev D.R., Trapeznikov A.N., Khokhonov A.A., Agarkov D.A., Bredikhin S.I., Chichirov A.A. Subcheva E.N. Methods for obtaining hydrogen on an industrial scale. Comparative analysis. Uspеhimi i himicheskoitehnologii. – 2020. – V.34. – N 12. – P. 54-57 (In Rus.)]
- 2 Елецкий П.М., Соснина Г.А., Заикина О.О., Кукушкина Р.Г., Яковлева В.А. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды. J. Siberian Federal Univ. Chemistry. – 2017. – V. 10. – N 4. – P. 545-572. <https://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/70362> [Eletskii P. M., Sosnina G.A., Zaikina O.O., Kukushkina R.G., Yakovleva V.A. Heavy Oil Upgrading in the Presence of Water. J. Siberian Federal Univ. Chemistry. – 2017. – V. 10. – N 4. – P. 545-572.]
- 3 Muradov N.Z., Veziroğlu T.N. “Green” path from fossil-based to hydrogen economy: an overview of carbonneutral technologies // Int. J. Hydrog. Energy.– 2008. – V.33. – N. 23. – P. 6804-6839. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.054>
- 4 Trimm D.L. Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application // Appl. Catal. A-Gen. – 2005. – V. 296. – N. 1. – P. 1-11. <https://doi:10.1016/j.apcata.2005.07.011>
- 5 Smith R., Loganathan M., & Shantha M.S. A review of the water gas shift reaction kinetics // Int. J. Chem. Reactor Eng. – 2010.– V. 8. – N. 1. <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>
- 6 Gradisher L., Dutcher B., Fan M. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction // Appl. Energy. – 2015. – V.139. – P. 335-349. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.080>
- 7 Saeidi S., Fazlollahi F., Najari S., Iranshahi D., Klemeš J.J., Baxter L.L. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetics of WGS reaction: A state-of-the-art review // J. Ind. Eng. Chem. – 2017. – V. 49. – P. 1-25. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.12.003>
- 8 Reddy G.K., Smirniotis G.K. Water gas shift reaction: Research developments and applications. – Amsterdam: 1st edn. Elsevier. 2015. p. 280.

- 9 Pal D.B., Chand R., Upadhyay S.N., Mishra P.K. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* – 2018. – V. 93. – P. 549–565. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.05.003>
- 10 Wade A.A. Biological Water-Gas Shift Conversion of Carbon Monoxide to Hydrogen. Milestone Completion Report. NREL-MP-560-35592. National Renewable Energy Laboratory. CO. 2004.
- 11 Jeong D.W., Potdar H.S., Roh H.S. Comparative Study on Nano-Sized 1 wt% Pt/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ and 1 wt% Pt/Ce_{0.2}Zr_{0.8}O₂ Catalysts for a Single Stage Water Gas Shift Reaction // *Catal. Lett.* – 2012. – V. 142. – N. 4. – P. 439-444. <https://doi.org/10.1007/s10562-012-0786-4>
- 12 Twigg M.V. *Catalyst Handbook*, 2nd edn. – London: Wolfe Publishing Ltd. 1989. p. 608.
- 13 Newsome D.S. The water gas shift reaction // *Catal Rev Sci Eng.* – 1980. – V. 21. – N. 2. – P. 275-318. <https://doi.org/10.1080/03602458008067535>
- 14 Jeong D.W., Subramanian V., Shim J.O., Jang W.J., Seo Y.C., Roh H.S., Gu J.H., Lim Y.T. High-Temperature Water Gas Shift Reaction Over Fe/Al/Cu Oxide Based Catalysts Using Simulated Waste-Derived Synthesis Gas // *Catal. Lett.* – 2013. – V. 143. – N. 5. – P. 438-444. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0981-y>
- 15 Amadeo N., Laborde M., Apestegua C.R. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over CuZnAl mixed oxide catalysts // *Appl. Catal. A - Gen.* – 1995. – V. 131. – N. 2. – P. 283–296. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00146-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00146-8)
- 16 Putanov P.S., Jovanović Ž.D. The Effect of Additives on Catalyst Properties in Low-Temperature Carbon Monoxide Conversion // *Bull. Soc. Chim. Beograd.* – 1970. – V. 35. – N. 4-6. – P. 279-284.
- 17 Rase H.F. *Chemical Reactor Design for Process Plants. Volume Two: Case Studies and Design Data.* – Baltimore: John Wiley and Sons. 1977. p. 256.
- 18 Spencer M.S. The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water–gas shift reaction // *Top Cat.* 1999. – V. 8. – N. 3-4. – P. 259-166. <https://doi.org/10.1023/A:101918171>
- 19 Burch R. Gold catalysts for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – V. 8. – N. 47. – P. 5483-5500. <https://doi.org/10.1039/b607837k>
- 20 Nikolova D, Edreva-Kardjieva R, Goulieva G, Grozeva T, Tzvetkov P. The state of (K)(Ni) Mo/γ-Al₂O₃ catalysts after water–gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study // *Appl. Catal. A-Gen.* – 2006. – V. 297. – N. 2. – P. 135-144. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.043>
- 21 Kim K.-J., Lee Y.L., Na H.S., Ahn S.Y., Shim J.O., Jeon B.H., Roh H.S. Efficient waste to energy conversion based on Co-CeO₂ catalyzed water-gas shift reaction // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – N. 4. – P. 420. <https://doi.org/10.3390/catal10040420>
- 22 Iriarte-Velasco U., J.L. Ayastuy, Z. Boukha, R. Bravo, M.Á. Gutierrez-Ortiz. Transition metals supported on bone-derived hydroxyapatite as potential catalysts for the water-gas shift reaction // *Renew. Energy.* – 2018. – V. 115. – P. 641–648. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.08.086>
- 23 Mellor J.R, Copperthwaite R.G., Coville N.J. The Selective Influence Of Sulfur on the Performance of Novel Cobalt-Based Water Gas Shift Catalysts // *Appl. Catal. A - Gen.* – 1997. – V. 164. – 1-2. – P. 69 – 79. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00158-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00158-0)
- 24 Li Y, Wang R, Chang L. Study of reactions over sulfide catalysts in CO–CO₂–H₂–H₂O system // *Catal. Today.* – 1999. – V. 51. – N. 1. – P. 25-38. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00005-X)
- 25 Baraj E., Ciahotný K., Hlinčík T. Advanced Catalysts for the Water Gas Shift Reaction // *Crystals.* – 2022. – V. 12. – N. 4. – P. 509. <https://doi.org/10.3390/cryst12040509>