

KATALYZÁTORY PRO KONVERZI SYNTÉZNIHO PLYNU

JAROSLAV OBERMAJER^a a BOHUMÍR DVOŘÁK^b

^aDEZA a.s., Odbor výzkumu a technického rozvoje, 757 28 Valašské Meziříčí, ^bÚstav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 e-mail: bohumir.dvorak@vscht.cz

Došlo dne 13.IX.2001

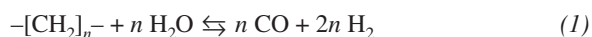
Klíčová slova: nízkoteplotní konverze synplynu, katalyzátor CuO–ZnO–Al₂O₃, promoce uhlíkaty alkalických kovů

Obsah

1. Úvod
2. Typy katalyzátorů pro konverzi syntézního plynu a jejich složení
 - 2.1. Příprava katalyzátorů na bázi mědi a jejich fázové složení
 - 2.1.1. Faktory ovlivňující vlastnosti katalyzátorů připravovaných srážecím postupem
 - 2.1.2. Fázové složení prekurzorů katalyzátoru na bázi Cu, Zn a Al
 - 2.1.3. Fázové složení kalcinovaných katalyzátorů
 - 2.2. Vliv alkalických kovů na aktivitu katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu
3. Závěr

1. Úvod

Pro soudobou průmyslovou chemii je vodík jednou z nejdůležitějších chemikálií a jako surovina patří mezi kandidáty na zdroj čisté energie. Základem velkokapacitní průmyslové výroby vodíku jsou technologie parního reformingu zemního plynu, nebo parciální oxidace ropného vakuového zbytku. Podstatou zmíněných technologií je rovnovážná, silně endotermická redukce vody uhlíkatou surovinou.



Ze získané plynné směsi CO + H₂, nazývané syntézní plyn (synplyn), je oxid uhelnatý selektivně konvertován reakcí s vodou na rovnovážnou směs reaktantů, z níž lze snadno separovat vodík



Tato slabě exotermická reakce vystihuje podstatu procesu, který je nazýván konverze syntézního plynu. Technologicky je uvedený proces zpravidla realizován ve dvou stupních s vloženou absorpcí oxidu uhličitého. V prvním, tzv. vysokoteplotním stupni, je užíván vůči sirným nečistotám odolnější,

ale méně aktivní železochromitý katalyzátor. Ve druhém, nízkoteplotním stupni, umožňuje aplikace vysoce aktivního měděného katalyzátoru práci při výrazně nižší teplotě (180–200 °C), při níž lze dosáhnout rovnovážné koncentrace oxidu uhelnatého 0,2–0,3 obj.%. Měděné katalyzátory pro popisovaný proces se nejen svými vlastnostmi, ale ani složením, neliší od katalyzátorů užívaných v syntéze methanolu. Jsou vyráběny v masovém měřítku a mezi jejich producenty patří přední evropské výrobce katalyzátorů, např. ICI, BASF AG a Haldor Topsøe A/S. Katalyzátor pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu nedávno uvedl do výroby pod obchodním označením CHEROX 49-00 také Chemopetrol Litvínov.

Cílem přehledného článku je shrnutí literárních poznatků o katalyzátorech pro tento proces, způsobech přípravy těchto katalyzátorů a faktorech ovlivňujících jejich užité vlastnosti.

2. Typy katalyzátorů pro konverzi syntézního plynu a jejich složení

Pro nízkoteplotní konverzi synplynu jsou užívány jak homogenní, tak i heterogenní katalyzátory. Přehled známých a v literatuře popsaných homogenních katalyzátorů, jejichž uplatnění v průmyslové praxi je výrazně menší, podávají Basińska a Domka¹. Rozšířenější heterogenní katalyzátory lze rozdělit podle složení (tab. I), častější je ale jejich dělení do tří skupin podle teploty, při které jsou aplikovány. Jde o katalyzátory pro vysokoteplotní (účinné až při 400 °C), středněteplotní (aktivní od 350 °C) a nízkoteplotní procesy, kde jsou technicky využitelné již teploty od 180 °C.

Tabulka I

Přehled heterogenních katalyzátorů pro konverzi syntézního plynu

Katalyzátor	Složení	Lit.
A – katalyzátory na bázi železa	Fe/Cr – Cr ₂ O ₃ max. 14 hm.% – CoO, NiO nebo Al ₂ O ₃ + MgO – CuO	2
B – katalyzátory na bázi mědi	viz tabulka II	
C – katalyzátory na bázi Co/Mo	Mo/Mg Mo/Co/Ni Mo/Co/Ni – sulfidy Co/Mo/Ni + alk. kov Co/Mo	3-7
D – platinové katalyzátory	Pt + TiO ₂	8
E – zeolity	– mordenit + Cu ²⁺ nebo Zn, Ni, Cd, Co – faujasit + Ir(NH ₃) ₆ ²⁺ – X a Y typy + Ru(NH ₃) ₆ Cl ₃	9-12

Z údajů v tabulce I je zřejmé, že pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou byly zkoumány katalytické vlastnosti téměř všech přechodných kovů. Prakticky je však ve vysokoteplotním procesu používán hlavně oxidem chromitým promotovaný oxid železa, který je aktivní při teplotách nad 400 °C, a v nízkoteplotním procesu katalyzátor na bázi mědi, aktivní již při teplotách 180 °C.

Z rovnice (2) je zřejmé, že konverze CO je vratná reakce. V souladu s Le Chatellierovým principem hodnota rovnovážné konstanty pro exotermní reakce s klesající reakční teplotou roste, což je důsledek posunu rovnovážného složení reakční směsi z konverze synplynu ve prospěch produktů CO₂ a H₂. Z uvedeného plyne, že s rostoucí hodnotou rovnovážné konstanty roste efektivnost žádané přeměny. Rovnici popisující závislost rovnovážné konstanty na teplotě uvádějí shodně ve svých pracích Basińska s Domkou¹ a Newsome¹³ ve tvaru (3):

$$K_p = \exp \left[\left(\frac{4577,8}{T} \right) - 4,33 \right] \quad (3)$$

Pracovní teplota, která by zajišťovala technicky ušnosnou reakční rychlost, je však určována aktivitou katalyzátoru. Při užití katalyzátoru na bázi železa a chromu je to teplota kolem 400 °C, ta však není pro chemickou rovnováhu příznivá. Vysoká aktivita a selektivita katalyzátorů na bázi mědi je pro konverzi oxidu uhelnatého vodní parou známa poměrně dlouho. Aktivita srovnatelná s katalyzátory železochromitými dosahují měděné katalyzátory již při teplotách 180 °C. Rozšíření měděných katalyzátorů však bránila jejich relativně malá tepelná stabilita a hlavně vysoká citlivost vůči katalytickým jedům. Těmito dvěma faktory, které významně ovlivňují průběh deaktivace katalyzátoru, se zabýval Campbell¹⁴. V citované práci uvádí, že u měděných katalyzátorů aplikovaných při pracovní teplotě v rozmezí 200–250 °C prakticky nedochází k sintraci. Hlavní příčinou jejich deaktivace jsou podle Campbella katalytické jedy, zejména sloučeniny síry a chloru. Poznanky o účinku katalytických jedů a vlivu teplotou vyvolané sintrace aktivní složky na aktivitu nízkoteplotního konverzního katalyzátoru shrnuje ve svém přehledném článku Amadeo a Laborde¹⁵. Ti uvádějí shodně se závěry prezentovanými Campbellem¹⁴, že síra je slabší katalytický jed než chlor, poněvadž katalyzátor pro nízkoteplotní konverzi může adsorbovat větší množství síry než chloru, aniž by došlo k výraznějšímu snížení jeho katalytické aktivity. Protože syntézní plyny jsou však častěji kontaminovány sirnými nečistotami než chlorem, je otrava sirnými sloučeninami frekventovanější. Ekonomika procesu je však kritériem určujícím preferenci katalyzátorů na bázi mědi, a proto je odsíření reaktantů věnována náležitá pozornost. Pouze v procesech s vysokým obsahem síry v uhlíkaté surovině (ropné vakuové zbytky) je konverze, katalyzovaná efektivnějším měděným katalyzátorem, předřazen vysokoteplotnímu stupni s katalyzátorem železochromitým.

Měděné katalyzátory pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu lze z hlediska jejich složení rozdělit na dvoj-, tří- a čtyřsložkové systémy (tab. II).

V práci Newsomea¹³ se uvádí, že ani jeden ze samostatně aplikovaných oxidů Cu, Zn a Al není pro konverzi oxidu uhelnatého vhodným katalyzátorem, avšak jejich směsi vykazují pro nízkoteplotní konverzi vysokou aktivitu. Porta a spol.¹⁶ ve

Tabulka II

Typy katalyzátorů na bázi mědi nejčastěji užívaných pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu

Typ katalyzátoru	Složení
Dvojsložkový	Cu/Zn; Cu/Cr; Cu/Al; Cu/Mg; Cu/Mn; Cu/Si
Třísložkový	Cu/Zn/Al; Cu/Zn/Cr
Čtyřsložkový	Cu/Zn/Al/Cr

své práci uvádějí, že nehlédě na řadu let a vysokou četnost aplikace nízkoteplotních konverzních katalyzátorů v průmyslové výrobě, jsou názory a požadavky na jejich vlastnosti stále zpřesňovány a diskutovány.

Významně jsou sledovány především:

- vliv podmínek přípravy na texturní a katalytické vlastnosti katalyzátoru,
- charakterizace a identifikace aktivních center,
- úloha oxidu zinečnatého a oxidu hlinitého v katalytickém procesu,
- podíl měděné složky na celkovém specifickém povrchu katalyzátoru.

Obsah oxidu měďnatého v katalyzátorech pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu se pohybuje v širokém rozmezí 20–60 hm.%. Nejen z literatury, ale především z obsahu mědi v aktuální nabídce komerčních katalyzátorů však vyplývá, že došlo k přehodnocení názorů s výsledkem jednoznačné preference katalyzátorů s vyšším obsahem účinné složky, 50–60 hm.% CuO. Vzhledem k tomu, že oxid měďnatý je prakticky vždy aplikován s oxidem zinečnatým, vedla tato skutečnost k hypotéze, podle níž je účinnost měděné složky podmíněna přítomností oxidu zinečnatého. Campbell¹⁴ však tuto domněnku vyvrací na základě zjištění, že aktivita katalyzátorů je pouze funkcí velikosti povrchu jejich měděné složky. Jedinou aktivní složkou katalyzátoru je proto podle Campbella kovová měď. Přesto, že funkce kovové mědi jako aktivního centra je všeobecně uznávána, existuje řada kontroverzních názorů na okoli centra a proměnný oxidační stav mědi během reakce. Podle Hermana a spol.¹⁷ hrají v aktivaci reaktantů významnou roli částice Cu⁺ izolované ve formě tuhého roztoku na povrchu ZnO, zatímco podle názorů jiných badatelů^{18,19} je stejný typ částic lokalizován na povrchu částic kovové mědi. Názorů i důkazů ve prospěch aktivní účasti ZnO při formování aktivních center přibývá, je však pravda, že příslušné závěry jsou formulovány především pro aplikaci katalyzátoru v syntéze methanolu. Je popisován synergický efekt mezi mědí a oxidem zinečnatým^{20–23}, funkce aktivního centra^{24,25} a jeho povaha²⁶. Kanai a spol.²³ a Nakamura a spol.²⁴ podali na základě výsledků analýz XRD a TEM-EDX výklad vzniku center typu ZnO_x. Vzniklé útvary ZnO_x migrují při teplotách 300–450 °C na povrch mědi, kde se částečně rozpouštějí za tvorby neaktivní Cu–Zn slitiny a současně vytvářejí na povrchu kovové mědi struktury Cu⁺–O–Zn.

Vzhledem k tomu, že čistá kovová měď podléhá sintraci již při déle trvajícím působení teplot nad 350 °C, je nutné, aby katalyzátor obsahoval nosič nebo strukturální promotory, tedy složky, které zvyšují jeho teplotní stabilitu a mohou přispívat k prodloužení jeho životnosti. Přestože byla vyzkoušena řa-

da různých materiálů, přítomnost složek oxidu zinečnatého a zvláště oxidu hlinitého vedla k přípravě katalyzátorů s nejlepšími vlastnostmi.

Ke stabilizaci textury a mechanických vlastností jsou nejčastěji užívány sloučeniny hliníku. Obsah oxidu hlinitého se v katalyzátoru pohybuje v rozmezí 1–20 hm.%. Podle Shiskova a spol.²⁷ má přídavek oxidu hlinitého vliv na zvýšení disperzity mědi, což je dáno tvorbou tuhého roztoku Cu^{2+} v oxidu zinečnatém nebo tvorbou klastrů Cu–Al na povrchu oxidu zinečnatého. Vlivem přídavku různých kovových oxidů na aktivitu a tepelnou stabilitu katalyzátoru typu Cu/Zn/Cr se ve svých pracích zabývali Putanov a spol.^{28–30}. Zjistili, že přídavek oxidu manganatého má za následek zlepšení aktivity a současně tepelné stability katalyzátoru, a že ani po jeho ohřevu na 350–400 °C nedošlo k sintraci mědi. Tento názor je nutné korigovat s ohledem na novější poznatky o aktivaci nesnadno redukovatelných oxidů Zn a Cr pro rozklad N_2O , který je užíván pro hodnocení stability disperze mědi.

2.1. Příprava katalyzátorů na bázi mědi a jejich fázové složení

Způsob a podmínky přípravy katalyzátorů ovlivňují jejich katalytické vlastnosti. Je nutné konstatovat, že údaje publikované o přípravě katalyzátorů jsou jen zřídka podrobnější a vyčerpávající. Firmy, které katalyzátory vyrábějí, se snaží chránit informace o přesném složení katalyzátoru, ale především o způsobech a podmínkách jeho přípravy. Z patentů lze nejčastěji získat jen základní informace. Podrobnější informace jsou dostupné jen z literatury, která se zabývá laboratorním studiem přípravy katalyzátorů. Ale ani v této literatuře nejsou vždy k dispozici komplexní informace o přípravě katalyzátorů.

Z řady postupů přípravy katalyzátorů (tab. III), které jsou v literatuře a patencích uváděny a při výrobě katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu aplikovány, se nejvíce uplatňuje klasický srážecí postup nebo způsob srážení účinných složek na nosič (A). Podstatně méně jsou k výrobě konverzních katalyzátorů užívány postupy s mechanickou homogenizací složek (B) a (C), ostatní postupy nenalezly v průmyslové praxi uplatnění. Oba zmíněné srážecí postupy (A) mají prakticky shodné technologické schéma, které sestává z následujících kroků: příprava srážecích roztoků, srážení a následně zrání katalyzátorové hmoty, filtrace a promývání, kalcinace a tvarování do technologicky využitelné podoby.

2.1.1. Faktory ovlivňující vlastnosti katalyzátorů připravovaných srážecím postupem

Příprava srážecích roztoků a zejména podmínky srážení mají velký vliv na vlastnosti připravovaného katalyzátoru. Mezi parametry, které mohou v procesu srážení významně ovlivnit charakter katalyzátoru, jsou koncentrace aktivních látek ve srážecích roztocích, teplota, způsob a pH srážení.

V naprosté většině případů se při přípravě katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu vychází z dusičnanů příslušných kovů. V práci Himelfarba a spol.³¹ je uvedeno použití acetátů.

Jako srážedla se používají nejčastěji vodné alkalické roztoky. Je popsána aplikace alkalických hydroxidů, amoniaku, uhličitanu amonného a uhličitanu sodného.

Tabulka III

Přehled základních postupů přípravy prekurzorů citovaných v souvislosti s přípravou nízkoteplotních katalyzátorů pro konverzi syntézního plynu

Způsob přípravy prekurzorů

- A – Srážení základních složek nebo srážení na nosič
- B – Kombinace srážení a hnětení
- C – Hnětení a mísení základních složek katalyzátoru
- D – Impregnace nosičů
- E – Hydrotermální reakce
- F – Plazmochemická syntéza

Čerkasov a spol.³² popisují ve svém patentu způsob přípravy katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi oxidu uhelnatého směsným srážením dusičnanů mědi, zinku a hliníku uhličitánem alkalického kovu. Uvádějí, že takto připravený katalyzátor má nedostatečnou tepelnou stabilitu. Za účelem jejího zvýšení vycházeli při přípravě katalyzátoru ze směsného roztoku dusičnanu hlinitého a kyseliny šfavelové, který byl srážen amonným, amonno-dusičnanovým a amonno-uhličitánovým roztokem mědi a zinku. Tento způsob je podle citovaných autorů výhodný v tom, že nepotřebuje důkladné promývání nerozpustných sloučenin kovů od amonných solí, protože ty se lehce rozkládají při kalcinaci. Další předností takto připravených katalyzátorů, na rozdíl od katalyzátorů srážených uhličitany alkalických kovů, je vysoký stupeň homogenity, vysoká aktivita a stabilita, dobrá reprodukovatelnost přípravy a při promývání katalyzátorové hmoty menší spotřeba vody.

Čerkasov a spol.³³ dále používali jako srážedlo roztok hydroxidu amonného a šfavelanu amonného. Výhodu tohoto srážedla spatřují v tom, že vysrážení všech kovů není závislé na pH prostředí, a že není potřeba důkladného promytí sráženiny. Srážedlo neobsahuje alkalické kovy a koncentrace amonných iontů je podle autorů taková, že nedochází ke tvorbě ve vodě rozpustných amosloučenin mědi a zinku. Autoři patentu připravili popsáním postupem čtyři katalyzátory o různém složení a uvádějí, že jejich aktivita je dvakrát vyšší než aktivita katalyzátoru připravovaného s použitím šfavelové kyseliny.

Shutov a spol.³⁴ ve svém patentu vycházejí ze směsi mědi, zinku, amoniaku a oxidu uhličitého, která je přehřívána na 60–70 °C. Jako srážedlo byly použity roztoky získané smícháním minerální kyseliny (HNO_3) nebo organické kyseliny (CH_3COOH) s oxidem chromitým, oxidem a hydroxidem hlinitým, oxidem manganatým a oxidem titaničitým. Takto připravené katalyzátory byly porovnány s katalyzátorem, který obsahoval 50,6 hm.% CuO a 49,4 hm.% ZnO. Teplota srážení byla udržována v rozmezí 80–90 °C, pH 6–7 a teplota kalcinace 320–480 °C. Získané katalyzátory měly vyšší aktivitu, specifický povrch a mechanickou pevnost.

Teplota srážení je ve většině případů udávána v rozmezí 20–80 °C. Höppener a spol.³⁵ připravili dva katalyzátory stejného složení Cu/Zn/Al = (58/24/18 at.%), srážené při různých teplotách (60 a 80 °C). Z výsledků DTA vyplývá, že srážení při vyšší teplotě dává čistější hydrotalcit (tab. IV).

Další z faktorů, které významně ovlivňují vlastnosti sráženiny, a tím i vlastnosti katalyzátoru, je pH srážení. Z literatury

Tabulka IV
Přehled jednotlivých fází v prekurzorech katalyzátorů na bázi Cu/Zn/Al pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu

Fáze	Vzorec
Hydrozinkit	$Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$
Aurichalcit	$(Cu,Zn)_3(CO_3)_2(OH)_6$
Malachit	$Zn_xCu_{2-x}(OH)_2CO_3$
Gerhartit	$Cu_2NO_3(OH)_3$
Hydrotalcit	$(Cu,Zn)_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$
Rosasit	$(Cu,Zn)_2(OH)_3(CO_3)$
Roderit	dosud neurčen ³⁵

vyplývá, že srážení může být vedeno při konstantním pH v průběhu celé operace srážení, nebo za proměnného pH. Katalyzátor při proměnném pH srážení připravoval Herman a spol.¹⁷ přidáváním 1 M- Na_2CO_3 po kapkách do 1 M roztoku dusičnanů Cu, Zn po dobu 1,5 hodiny. Srážení bylo vedeno z počáteční hodnoty pH 3 do konečné hodnoty 6,8–7,0.

Katalyzátory srážené při konstantním pH jsou připravovány při hodnotách pH v rozmezí 6,0–8,0. Campbell¹⁴ se zabývá vlivem pH srážení na vlastnosti sraženiny. Jestliže je pH srážení nízké, vede to ke vzniku sraženin s částicemi větších rozměrů, a tudíž k nízké počáteční aktivitě a k menší životnosti katalyzátoru. V případě vyšší hodnoty pH srážení vznikají částice menších rozměrů a počáteční aktivita katalyzátoru je velká. Campbell¹⁴ však neuvádí hodnotu pH srážení, při které by aktivita katalyzátoru byla nejvyšší. Ostatní autoři zmiňují pH srážení v rozmezí 6,0–8,0. Campbell¹⁴ se rovněž zabýval otázkou změny hodnoty pH srážení. Jestliže je srážení prováděno z nižší na vyšší hodnotu pH, jsou zinečnaté kationty sráženy později než měďnaté, při postupném snižování hodnoty pH je pořadí obrácené.

Doba zrání sraženiny je v literatuře udávána v rozmezí 30–60 minut při teplotách 80–95 °C. Promývání filtračního koláče, jak ve své práci uvádí Vosolsobě a spol.³⁶, je prováděno destilovanou vodou, která má teplotu 80 °C. Promýváním se z katalyzátorové hmoty odstraňují dusičnanové ionty. Francouzský patent³⁷ uvádí limitní zbytkovou koncentraci dusičnanových iontů < 0,1 hm. %.

Sušení je převážně prováděno v diskontinuálních kabínových sušárnách při teplotách v rozmezí 80–200 °C po dobu 15–24 hodin.

Kalcinace je další z důležitých etap přípravy katalyzátoru. Při ní se mění složité struktury prekurzorů na oxidy CuO, ZnO a Al_2O_3 , jejichž disperzita a morfologie je závislá na složení, přípravě a zpracování původní sraženiny. Teplota kalcinace se pohybuje kolem 350 °C.

Vliv podmínek tepelného zpracování na velikost specifického povrchu katalyzátorů Cu/Zn = (40/60 hm. %) studovali Boháč a Glaser³⁸. Zjistili, že korelace mezi dobou kalcinace a hodnotou specifického povrchu katalyzátoru vykazuje maximum. Poloha maxima vzhledem k časové souřadnici je funkcí teploty. Čím vyšší je teplota, tím je maxima dosaženo dříve. Velikost specifického povrchu, která odpovídá dosaženému maximu, však na teplotě nezávisí. Závislost specifického povrchu katalyzátoru na době kalcinace při dané teplotě autoři vysvětlují představou, že prekurzor se při zahřívání

rozkládá a vznikají zárodky oxidů jednotlivých komponent, které mají větší specifický povrch než povrch sraženiny. Při dalším zahřívání však dochází ke zmenšování povrchu v důsledku rekystalizace vzniklých oxidů, a výsledná hodnota specifického povrchu katalyzátoru je tudíž výslednicí těchto dvou protichůdných dějů.

Tento závěr autoři popsali jednotnou korelací mezi velikostí specifického povrchu a stupněm rozkladu prekurzoru. Celkový specifický povrch vzrůstá do stupně rozkladu 0,7–0,8; při dalším rozkladu pak dosti prudce klesá.

Katalyzátory pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu jsou nejčastěji tvarovány do formy tablet o velikosti 3–5 mm.

2.1.2. Fázové složení prekurzorů katalyzátoru na bázi Cu, Zn a Al

V prekurzorech tzv. nízkoteplotních katalyzátorů byly identifikovány různé sloučeniny s hydroxyuhličitany anionty, jejichž složení a množství je závislé na způsobu přípravy a obsahu jednotlivých reakčních složek ve srážecích roztocích. Tabulka IV podává přehled všech v literatuře popsanych složek prekurzorů.

Ternární prekurzor Cu/Zn/Al o složení (5/85/10 at. %), který ve své práci studovali Porta a spol.¹⁶, obsahoval hydrozinkit. Prekurzor o složení (60/30/10 at. %) však obsahoval malachit, což je v dobrém souladu s výsledky získanými stejnými autory při studiu složení prekurzorů v binárních systémech s analogickou koncentrací klíčových složek. Binární katalyzátor o složení (Cu/Zn = 67/33 at. %), připravený¹⁶ v prostředí proměnného pH v rozmezí 4–8, obsahoval hlavně gerhartit a malé množství hydrozinkitu a aurichalcitu. Höppener a spol.³⁵ pozorovali v binárních prekurzorech Zn/Al o složení 90/10 at. % krystalovou modifikaci, kterou nazvali roderit. Autoři uvádějí, že roderit má neznámou strukturu, ale charakteristické rentgenové spektrum, které je velmi podobné hydrozinkitu.

Höppener a spol.³⁵ ve své práci uvádějí, že v prekurzorech katalyzátorové hmoty je přítomen hydrotalcit tehdy, jestliže poměr příslušných kationtů leží v rozmezí $2 < [(Cu^{2+} + Zn^{2+})/Al^{3+}] < 3$. V ternárních systémech pozorovali také přítomnost roderitu. Podle Bussetta a spol.³⁹ je v ternárních prekurzorech bezprostředně po srážení přítomna pouze hydrotalcitová fáze, která se promýváním sraženiny rozkládá na stabilní malachitovou fázi. Na základě znalosti hodnot poměru kovových kationtů Me^{2+}/Me^{3+} v hydrotalcitu je možno konstatovat, že výskyt hydrotalcitové fáze je podmíněn stimulací poměru $(Cu^{2+} + Zn^{2+})/Al^{3+}$, jehož velikost by měla být v rozsahu hodnot 2–3.

Ginés a spol.⁴⁰ připravili metodou směsného srážení patnáct vzorků katalyzátorů Cu/ZnO/Al₂O₃ o různém chemickém složení. Přítomnost indikovaných krystalických fází v prekurzorech připravených katalyzátorů je zaznamenána v tabulce V převzaté z jejich práce. Jednotlivé katalyzátory připravili ve třech sériích: vzorky první série (B) obsahovaly stejné množství mědi, ale různý atomární poměr Zn/Al; vzorky druhé série (M) měly atomární poměr Cu/Zn roven 1 a různý poměr Zn/Al a vzorky třetí série (T) měly stejné chemické složení (Cu/Zn = 1, (Cu+Zn)/Al = 4), ale byly kalcinovány při různých teplotách. V připravených prekurzorech a následně v kalcinovaných katalyzátorech určili metodou XRD zastoupení krystalických fází a jejich výskyt korelovali s obsahem jednotli-

Tabulka V

Složení a charakteristika prekurzorů katalyzátorů⁴⁰; Au – aurichalcit, Hy – hydrozinkit, Ro – rosasit, HT – hydrotalcit

Vzorek	(Cu+Zn)/Al ^a	Cu/Zn ^a	Al/Zn ^a	Krystalické fáze	S _g [m ² .g ⁻¹]
B-1	∞	0,7	0	Au, Hy ^b	23
B-2	6,0	0,8	0,3	Au, Ro ^b	29
B-3	4,0	1,0	0,5	HT, Ro, Au ^b	39
B-4	3,0	1,1	0,7	HT	43
B-5	1,2	2,0	2,5	HT, Ro ^b	60
M-1	∞	1,0	0	Au, Hy	14
M-2	6,0	1,0	0,33	Au, Ro ^b , HT ^b	36
M-3	4,0	1,0	0,5	HT, Ro, Au ^b	40
M-4	3,0	1,0	0,67	HT	45
M-5	2,0	1,0	1,0	HT	38
M-6	1,0	1,0	2,0	HT	29
T	4,0	1,0	0,5	Ht, Ro, Au ^b	38

^a Teoretický atomový poměr, ^b krystalická fáze byla detegována jen ve stopovém množství

vých složek. Ve všech studovaných katalyzátorech dále měřili velikost krystalů CuO a ZnO (*L*), celkový specifický povrch (*S_g*) a distribuci kovové mědi (*D_{Cu}*).

Ve vzorcích série B byl hydrotalcit, jako jediná krystalografická modifikace, pozorován Ginésem a spol.⁴⁰ jen u vzorku B-4, u něhož byl atomový poměr (Cu/Zn)/Al roven 3. Tato hodnota atomového poměru odpovídá poměru kovových kationtů M²⁺/M³⁺ v hydrotalcitové fázi [(Cu,Zn)₆Al₂(OH)₁₆CO₃.4H₂O]. Výskyt jediné krystalické fáze, odpovídající hydrotalcitu, byl prokázán pouze v prekurzorech tří vzorků série M, ve vzorcích M-4, M-5 a M-6. Disperze mědi v kalcinovaných vzorcích klesala od vzorku M-4 do M-6 (tab. VI). Maximální velikost celkového specifického povrchu (54 m².g⁻¹) autoři naměřili v serii M u vzorku M-4. Ginés a spol.⁴⁰ také popsali vliv struktury prekurzoru nízkoteplotního konverzního katalyzátoru na katalytickou aktivitu. Nejvyšší aktivitu vykazoval opět vzorek katalyzátoru B-4, jehož prekurzor obsahoval pouze hydrotalcitovou fázi. Vzorek B-1 binárního katalyzátoru (Cu, Zn) měl naopak nejnižší aktivitu.

2.1.3. Fázové složení kalcinovaných katalyzátorů

Kalcinací se hydroxysoli, přítomné v prekurzorech, rozkládají na příslušné oxidy. Složení prekurzoru určuje výslednou morfologii katalyzátoru. Ginés a spol.⁴⁰ potvrdili závěry Hermana a spol.¹⁷, Garbassiho a Petriniho⁴¹ a Okamoty a spol.⁴² o tom, že velikost částic CuO u binárních katalyzátorů roste s růstem hodnoty poměru Cu/Zn, jak je zřejmé z hodnot *L_{CuO}* uvedených v tabulce VI.

Porta a spol.¹⁶ pozorovali v kalcinovaných ternárních prekurzorech Cu/Zn/Al o obsahu 10 at.% Al přítomnost krystalických fází CuO a ZnO. Kalcinací vzorku Cu/Zn/Al o složení 5/30/65 byla získána spinelová fáze Cu_xZn_{1-x}Al₂O₄. Ve vzorcích, obsahujících malé množství Cu jsou po kalcinaci při 350 °C podle Porty a spol.¹⁶ viditelné pouze linie ZnO. Autoři tento fakt vysvětlují tím, že část Cu²⁺ je rozpuštěna ve formě tuhého roztoku v hexagonální mřížce ZnO.

Ginés a spol.⁴⁰ charakterizovali vlastnosti oxidů kovů vzniklých rozkladem hydroxy-uhlíčanových prekurzorů (tab. V). Vybrané vlastnosti laboratorně připravených vzorků porovnávali se srovnatelnými vlastnostmi tří komerčních katalyzátorů od firem ICI, Girdler a UCI. Ve všech komerčních katalyzátorech pozorovali přítomnost pouze krystalických fází CuO a ZnO. Tyto výsledky jsou v souladu s analýzou XRD vzorků série B a M (tabulka VI) a potvrzují, že spinelová fáze je ve vzorcích pozorována až při obsahu Al₂O₃ větším než 13 hm.%.

Z údajů v tabulce VI, rovněž převzaté z jejich práce, je vidět, že fázové složení kalcinovaných vzorků příliš nezávisí na chemickém složení prekurzorů těchto katalyzátorů. Velikost krystalů CuO a ZnO je naproti tomu fázovým složením katalytického prekurzoru velmi ovlivňována. Z výsledků jejich práce lze formulovat závěr, že přítomnost hydrotalcitu v prekurzoru vede ke vzniku vyšší disperze směsi krystalů CuO a ZnO ve výsledných vzorcích katalyzátorů. Z údajů v tabulce VI je také zřejmé, že kalcinace prekurzorů při teplotě vyšší než 500 °C je doprovázena vznikem další krystalické fáze ZnAl₂O₄. Velikost krystalů CuO roste s kalcinační teplotou, ale významnější nárůst byl pozorován až při teplotě vyšší než 613 °C.

Pozitivní vliv hydrotalcitu na vznik malých krystalů CuO byl popsán již v práci Gherardi a spol.⁴³. Autoři jeho vliv interpretují tak, že hydrotalcit obsahuje složky prekurzoru homogenně distribuované uvnitř vrstevnaté struktury, která v průběhu kalcinace omezuje migraci, a tudíž vznik velkých krystalů. Tento závěr lze dobře ilustrovat na vlastnostech oxidických fází ve vzorcích B-1 a M-1 dvojsložkových katalyzátorů. Velikost primárních krystalitů CuO byla v těchto vzorcích největší, tzn., že disperzita jejich měděných částic byla nejmenší (tab. VI).

Z poznatků uvedených v kapitolách 2.1.2. a 2.1.3. vyplývá, že obsah Al₂O₃ v katalyzátoru pro nízkoteplotní konverzi synplynu je nezbytný i přesto, že zmíněná složka je v uvedené reakci katalyticky neaktivní. Úloha hlinité složky spočívá kromě role nosiče, stabilizujícího disperzi kovové mědi, také v její účasti na formování hydrotalcitové struktury prekurzoru. Tato fáze zajišťuje prostřednictvím homogenní distribuce složek uvnitř vrstevnaté struktury vysokou disperzitu jednotlivých oxidů a vede k přípravě aktivnějších katalyzátorů.

2.2. Vliv alkalických kovů na aktivitu katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu

Ačkoli je známo, že alkalické kovy často výrazně ovlivňují aktivitu, zejména však selektivitu heterogenních katalyzátorů pro různé průmyslově významné procesy⁴⁴, množství prací zabývajících se studiem vlivu alkalických kovů na katalytické a fyzikální vlastnosti nízkoteplotních konverzních katalyzátorů je velmi omezené.

Vlivu iontů Na⁺ a K⁺ na aktivitu nízkoteplotních konverzních katalyzátorů a na některé jejich fyzikálně-chemické vlastnosti je obsahem prací Suchoručkiny a Semenové^{45,46}. Z nich především vyplynulo, že obsah alkalických iontů Na⁺ a K⁺ v množství do 1,5 hm.%, nemá na katalytickou aktivitu prakticky žádný vliv. Následnou tepelnou úpravou vzorků těchto katalyzátorů však došlo ke zvýšení jejich katalytické aktivity, přičemž výraznější vliv na aktivitu byl zaznamenán

Tabulka VI

Vlastnosti jednotlivých oxidů v kalcinovaných vzorcích dvoj- a trojsložkových katalyzátorů⁴³

Vzorek	Cu/Zn/Al [hm.% M _x O _y]			XRD	Velikost krystalů ^a		S _g [m ² ·g ⁻¹]	D _{Cu} [%]
	L _{CuO}	L _{ZnO}	L _{ZnAl₂O₄}					
B-1	42,7	57,1	0,0	CuO, ZnO	21,0	23,5	5	0,7
B-2	42,3	51,2	6,5	CuO, ZnO	17,0	11,8	41	2,5
B-3	42,5	43,9	13,9	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄ ^b	13,0	9,6	52	3,1
B-4	42,7	39,0	18,3	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	8,0	7,0	55	4,8
B-5	42,2	22,3	35,5	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	14,5	8,0	50	3,6
M-1	49,3	50,1	0,0	CuO, ZnO	25,0	20,3	4	0,5
M-2	44,7	45,7	9,6	CuO, ZnO	15,3	16,1	33	2,3
M-3	42,7	43,6	13,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄ ^b	13,0	9,5	51	3,1
M-4	40,8	41,7	17,5	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	7,9	7,3	54	4,6
M-5	37,6	38,4	24,0	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	8,4	8,0	38	3,0
M-6	30,3	31,0	38,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	8,7	10,1	34	2,8
T-673	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO	6,0	5,0	65	3,6
T-773	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO	8,0	5,1	64	3,5
T-873	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄ ^b	11,0	7,5	54	3,1
T-973	42,6	43,7	13,7	CuO, ZnO, ZnAl ₂ O ₄	21,0	16,5	18	0,9
COM-1	42,1	51,6	6,3	CuO, ZnO	8,0	5,0	42	5,0
COM-2	42,7	46,4	10,9	CuO, ZnO	14,0	13,2	45	4,0
COM-3	42,4	48,5	9,1	CuO, ZnO	12,0	12,7	55	3,1

^a Uvedeno v nm, ^b krystalická fáze byla detegována jen ve stopovém množství

u vzorku katalyzátoru modifikovaného draselným iontem. Vzorky s obsahem alkalického iontu vyšším než 1,5 hm.% Me₂O vykázaly několikanásobné snížení katalytické aktivity. V další práci⁴⁷ autorky zjistily, že negativní vliv kyselých iontů Cl⁻ a SO₄²⁻ na aktivitu není možné kompenzovat přidáním alkalicky reagujících složek (Na⁺ a K⁺).

Ve zmíněných pracích⁴⁵⁻⁴⁷ je však zcela nedostatečně specifikován postup a způsob přípravy studovaných katalyzátorů. Pro správnou interpretaci vlivu alkalických kovů na vlastnosti katalyzátorů je totiž nezbytně nutné přesně charakterizovat srovnávané katalyzátory a vyloučit, nebo alespoň výrazně omezit vliv ostatních faktorů, zejména pak vliv způsobu přípravy na posuzované vlastnosti. Proto nelze výsledky uvedené v pracích Suchoručkové a Semenové⁴⁵⁻⁴⁷ považovat za dostatečně spolehlivé a vhodné pro objektivní popis sledovaných závislostí.

Klier a spol.⁴⁸ se ve své práci zabývali poněkud jinou problematikou. Zkoumali vliv dopování povrchu dvojsložkového katalyzátoru o složení Cu/Zn = (30/70 at.%) cesiem na jeho selektivitu při syntéze methanolu, která byla vztažena na nežádoucí paralelní reakci konverze oxidu uhelnatého. Autoři dospěli k závěru, že dopování povrchu katalyzátoru CuO/ZnO cesiem zvyšuje jeho aktivitu pro nežádoucí konverzi CO na CO₂ v cílené syntéze methanolu. Ve stejné práci⁴⁸ autoři předpověděli obdobný vliv i při aplikaci dalších alkalických kovů, s následujícím pořadím účinku na pokles aktivity katalyzátoru: Cs > Rb > K > Na > Li. Svoji predikci rozšířili i na další typy katalyzátorů CuO/ZnO, obsahujících navíc Al₂O₃ nebo Cr₂O₃.

Vlivem cesných iontů na vlastnosti měděných nosičových katalyzátorů pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu se zabýval kolektiv autorů vedený Campbellem⁴⁹⁻⁵¹. Výsledky jejich výzkumu nejsou bezprostředně aplikovatelné v technologické praxi, neboť byl prováděn na monokrystalech mědi

dopovaných cesiem za přispění speciálních laboratorních technik pro přípravu vzorků katalyzátorů.

Závěry výzkumu promočních schopností cesia na měděných monokrystalech Cu(111) a Cu(110) prezentované v pracích Campbella a Koela⁵⁰ a Campbella a spol.⁵¹ jsou velmi podobné a vypovídají o tom, že přidavek cesia na povrchu obou monokrystalů způsobuje značný nárůst aktivity monokrystalů mědi pro nízkoteplotní konverzi syntézního plynu.

Maximální efekt byl u monokrystalu Cu(111) experimentálně prokázán při pokrytí 2,5·10¹⁴ atomy cesia na cm², což reprezentuje 14 % pokrytí jeho povrchu. V porovnání s Cu(111) nepromotovaným cesiem vyvolá tato modifikace přibližně 15 násobný nárůst reakční rychlosti. U krystalové modifikace Cu(110) vede dopování povrchu Cs k 5 násobné změně reakční rychlosti při optimálním pokrytí povrchu cesiem, který odpovídá 27 % monovrstvy. Při vyšším pokrytí, až 55 %, se v porovnání s optimálním pokrytím reakční rychlost snižuje. Přesto však je tato rychlost stále vyšší, než je rychlost na cesiem nepromotovaném povrchu Cu(110). Campbell a spol.⁵¹ porovnáním katalyzátoru TDS Cs/Cu(110) před a po nízkoteplotní konverzi došli k závěru, že se cesium vystavené podmínkám nízkoteplotní konverze stabilizuje tvorbou uhlíkatu.

Z literárních poznatků vyplývá, že cesium je dobrým promotorem katalyzátoru pro nízkoteplotní konverzi synplynu. Mechanismus jeho účinku není dosud spolehlivě znám, ale podle Campbella a spol.⁵¹ cesium snižuje aktivační energii rychlost určujícího kroku, čímž dochází ke zvýšení aktivity katalyzátoru. Závislost aktivity katalyzátoru na obsahu cesia vykazuje maximum, a proto je pro maximální účinek tohoto promotoru nutné připravovat katalyzátor s takovým obsahem cesia, který odpovídá jeho maximálnímu vlivu na zvýšení katalytické aktivity.

Studiem vlivu uhličitánů alkalických kovů na katalytické vlastnosti nízkoteplotního konverzního katalyzátoru se zabýval také Obermajer⁵². Výsledky jeho studia vypovídají o negativním vlivu uhličitánu sodného a draselného na aktivitu katalyzátoru. Monotónní pokles relativní aktivity v závislosti na koncentraci oxidu sodného a draselného byl zjištěn v celém sledovaném koncentračním intervalu 0,1–5 hm.%. Pozitivní vliv na katalytickou aktivitu byl, v souladu s výsledky Campbella a spol.^{49–51}, zjištěn u katalyzátorů modifikovaných uhličitánem cesným, kdy při koncentraci Cs₂O 0,084 hm.% bylo nalezeno aktivitní maximum, které odpovídalo zvýšení aktivity o 20 %, vtaženo k aktivitě standardního, uhličitánem alkalického kovu nemodifikovaného katalyzátoru. Na rozdíl od prací Campbella a spol.^{49–51} byly studovány vzorky reálného průmyslově aplikovatelného katalyzátoru, což má význam pro praktické využití získaných poznatků.

3. Závěr

Cílem tohoto přehledného článku bylo prohloubení poznatků o katalyzátorech pro proces konverze syntézního plynu. Jeho přínosem je souhrn informací o všech fázích technologie přípravy, zejména měděného, trojsložkového katalyzátoru CuO–ZnO–Al₂O₃ pro nízkoteplotní variantu konverzního procesu. V současné době jsou preferovány katalyzátory s obsahem účinné složky 50–60 hm.% CuO, 25–15 hm.% ZnO a 10–20 hm.% Al₂O₃. Vzájemný poměr složek (Cu+Zn)/Al má být volen tak, aby prekurzor připravovaného katalyzátoru obsahoval hydrotalcitovou fázi, tj. s poměrem kovových kationtů M²⁺/M³⁺ = 3. Přítomnost této fáze je v důsledku homogenní distribuce jednotlivých složek uvnitř její vrstevnaté struktury zárukou vysoké disperzity mědnaté složky. Nejnovější poznatky o promočních účincích uhličitánů alkalických kovů jsou výsledkem nedávno dokončené experimentální studie⁵² jednoho z autorů tohoto článku.

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR v rámci projektu č. CEZ MSMT 223100001.

LITERATURA

- Basiňská A., Domka F.: *Wiad. Chem.* **40**, 351 (1986).
- Denisov A. A., Židkov B. A., Plygunov A. S.: *ZSSR* 303986 (1971).
- Overstreet A. D., Berispek V.: *Dizertační práce*. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg 1975.
- Aldridge C. L., Kalina T.: DE 1928389; *Chem. Abstr.* **73**, 29435 (1970).
- Segura M. A., Aldridge C. L., Riley K. L., Pine L. A.: US 3974094 (1976).
- Riley K. L., Aldridge C. L.: DE 2453784 (1975); *Chem. Abstr.* **84**, 7441 (1976).
- Segura M. A., Aldridge C. L.: US 4054644 (1977); *Chem. Abstr.* **88**, 76445 (1978).
- Yixuan C., Zhaobin C., Yanxin C., Huaxin L., Zupei H., Huiqing L., Yonglei D., Chunying J., Wenzhao L.: *J. Mol. Catal.* **21**, 275 (1983).
- Gazerla R., Lenarda M., Pinna F., Graziani M.: *J. Organomet. Chem.* **208**, C43 (1981).
- Kaneda K., Kobayashi M., Imanaka T., Teranishi S.: *Chem. Lett.* **9**, 1483 (1984).
- Verdonck J. J., Jacobs P. A., Uytendhoeven J. B.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 181.
- Lei G., Kevan L.: *J. Phys. Chem.* **96**, 350 (1992).
- Newsome D. S.: *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **21**, 275 (1980).
- Campbell J. S.: *Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev.* **9**, 588 (1970).
- Amadeo N. E., Laborde M. A.: *Trends Chem. Eng.* **3**, 159 (1996).
- Porta P., Campa M. C., Fierro G., Lo Jacono M., Minelli G., Moretti G., Stoppa L.: *J. Mater. Chem.* **3**, 505 (1993).
- Herman R. G., Klier K., Simmons G. W., Finn B. P., Bulko J. B., Kobylinski T. P.: *J. Catal.* **56**, 407 (1979).
- Andrews S. P. S.: *7th Int. Congr. Catal., Post-Congr. Symp., Osaka 1980*, Paper 12.
- Chinchen G. C., Waugh K. C., Whan D. A.: *Appl. Catal.* **25**, 101 (1986).
- Klier K.: *Adv. Catal.* **31**, 243 (1982).
- Burch R., Chappell R. J.: *Appl. Catal.* **45**, 131 (1988).
- Robinson W. A. R. M., Mol J. C.: *Appl. Catal.* **60**, 61 (1990).
- Kanai Y., Watanabe T., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J.: *Catal. Lett.* **38**, 157 (1996).
- Nakamura J., Kanai Y., Uchijima T., Fujitani T.: *Catal. Today* **28**, 223 (1996).
- Spencer M. S.: *Top. Catal.* **8**, 259 (1999).
- Fujitani T., Nakamura J.: *Appl. Catal., A* **191**, 111 (2000).
- Shiskov D., Vicinska R., Kasahova N.: *God. Vissh. Khim. Tekhnol.* **4**, 113 (1977).
- Putanov P., Lomić G.: *React. Kinet. Catal. Lett.* **32**, 165 (1986).
- Putanov P.: *Glas. Hem. Drus., Beograd* **42**, 347 (1977).
- Putanov P., Jovanović S.: *Bull. Soc. Chim. Beograd* **35**, 279 (1970).
- Himelfarb P. B., Simmons G. W., Klier K., Herman R. G.: *J. Catal.* **93**, 407 (1985).
- Čerkasov G. P.: USSR 582829 (B01J37/02) (1977).
- Čerkasov G. P.: USSR 709163 (B01J37/00), (C01B2/10) (1980).
- Šutov J. M.: USSR 732002 (B01J37/00) (1980).
- Höppener R. H., Doesburg E. B. M., Scholten J. J. F.: *Appl. Catal.* **25**, 109 (1986).
- Vosolobě J., Glaser V., Boháč J., Saleta L., Štajer P.: *Závěrečná zpráva: Laboratorní a poloprovozní příprava katalyzátoru pro nízkoteplotní konverzi vodního plynu*. VŠCHT Praha, Praha 1967.
- FRA 1385442 (1963).
- Boháč J., Glaser V.: *Sborník VŠCHT Praha B23*, 177 (1978).
- Bussetto C., Del Piero G., Manara G., Trifirò F., Vaccari A.: *J. Catal.* **85**, 260 (1984).
- Ginés M. J. L., Amadeo N., Laborde M., Apesteguía C. R.: *Appl. Catal., A: General* **131**, 283 (1995).
- Garbassi F., Petrini G.: *J. Catal.* **90**, 106, 113 (1984).
- Okamoto Y., Fukino K., Imanaka T., Teranishi S.: *J. Phys. Chem.* **87**, 3740 (1983).
- Gherardi P., Ruggeri O., Trifirò F., Vaccari A., Del Piero G., Manara G., Notari B.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* **16**, 723 (1983).
- Mross W.-D.: *Catal. Rev. – Sci. Eng.* **25**, 591 (1983).

45. Suchoručkina L. A., Semenova T. A.: Trudy GIAP 47, 30 (1977).
46. Suchoručkina L. A., Semenova T. A.: Trudy GIAP 47, 34 (1977).
47. Suchoručkina L. A., Semenova T. A.: Chim. Prom. (Moskva) 2, 97 (1984).
48. Klier K., Young C.-W., Nunan J. G.: Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 36 (1986).
49. Campbell C. T.: Chem. Phys. Solid Surf. 6, 287 (1993).
50. Campbell C. T., Koel B. E.: Surf. Sci. 186, 393 (1987).
51. Campbell J. M., Nakamura J., Campbell C. T.: J. Catal. 136, 24 (1992).
52. Obermajer J.: *Dizertační práce*. VŠCHT Praha, Praha 2000.

J. Obermajer^a and B. Dvořák^b (^aDEZA a.s., Valašské Meziříčí, ^bDepartment of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): **Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction**

The present paper covers the current state-of-art in preparation and characterization of the three-component CuO–ZnO–Al₂O₃ catalyst for the low-temperature water-gas shift reaction. A complete description of all important technological stages of this catalyst is provided. Conclusions are also drawn on the basis of a recently completed experimental study on the promotion effect of alkaline metal carbonates on the rate of water-gas shift reaction.