

На правах рукописи

**СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич**

**Каталитическая очистка водородсодержащих смесей  
методами избирательного окисления и метанирования  
монооксида углерода**

02.00.15 - «Кинетика и катализ»

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Новосибирск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты: Максимов Антон Львович, д.х.н., профессор, чл.-корр. РАН, ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Российской академии наук, директор

Чесноков Николай Васильевич, д.х.н. доцент,  
Институт химии и химической технологии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
- обособленное подразделение ФГБУН  
"Федеральный исследовательский центр  
"Красноярский научный центр Сибирского  
отделения Российской академии наук",  
заместитель директора по научной работе

Пичугина Дарья Александровна, д.х.н. доцент,  
ФГБОУ ВО «Московский государственный  
университет имени М.В.Ломоносова», доцент  
Химического факультета

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической физики  
Российской академии наук

Защита состоится "09" декабря 2020 г. в 14:00 часов  
на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 при Федеральном  
государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный  
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.  
Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального  
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный  
исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского  
отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

18 сентября 2020 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Одними из наиболее распространенных топливных элементов являются низкотемпературные протонобменные мембранные топливные элементы (ПОМТЭ), рабочая температура которых обычно находится в пределах 50-100°C. Топливом для ПОМТЭ может служить как чистый водород, так и водородсодержащие газовые смеси (реформат), получаемые в процессе окислительной конверсии углеводов или кислородсодержащих органических соединений с последующим проведением реакции паровой конверсии СО. Помимо водорода, реформат обычно содержит, об. %: ~0,5–2 СО, ~20 СО<sub>2</sub> и ~10 Н<sub>2</sub>О. Монооксид углерода, присутствующий в реформате в таком количестве, является ядом для анода топливного элемента: прочно адсорбируясь на платине, СО блокирует места адсорбции водорода, из-за чего существенно снижаются показатели работы ПОМТЭ. Поэтому водородсодержащую смесь необходимо дополнительно очищать от монооксида углерода, снижая его концентрацию ниже уровня 10<sup>-3</sup> об. % (10 ppm).

С конца 90-х годов прошлого века интенсивно исследуются два каталитических процесса глубокой очистки реформата от монооксида углерода: избирательное (селективное) окисление СО и избирательное метанирование СО. Их основное преимущество заключается в возможности применения в составе компактных топливных процессоров (устройствах получения реформата), рассчитанных на производительность до нескольких десятков кубических метров водородсодержащего газа в час. Актуальность данной темы обусловлена: отсутствием активных и при этом селективных катализаторов, позволяющих избирательно проводить очистку водородсодержащих смесей от СО; отсутствием подходов по приготовлению структурированных систем, обеспечивающих высокую теплопроводность катализаторов, что продиктовано высокими экзотермическими эффектами протекающих реакций в обоих процессах очистки.

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

Для достижения данной цели решались следующие **задачи**:

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

5. Синтез и исследование Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Определение влияния носителя, природы металла и предшественника на свойства катализаторов. Изучение влияния галогенов (F, Cl и Br) на активность, селективность и структурные характеристики Ni/ $\text{CeO}_2$  катализаторов. Оптимизация состава и способа приготовления хлорсодержащих Ni/ $\text{CeO}_2$  катализаторов.

6. Систематическое изучение механизма и разработка кинетической модели реакций метанирования оксидов углерода, определение ее кинетических параметров; установление закономерностей протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате на наиболее эффективных хлорсодержащих Ni/ $\text{CeO}_2$  катализаторах.

7. Разработка оригинального способа синтеза, приготовление и исследование хлорсодержащих Ni/ $\text{CeO}_2$  катализаторов, нанесенных на подложки из металлических сеток. Проведение масштабирования процесса: изготовление пилотного реактора и его испытание в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

**Методология и методы исследования.** Методология исследования включала в себя этапы синтеза катализаторов методом полимерного предшественника (методом Пекини), методом пропитки по влагоемкости носителя водными растворами предшественника. Приготовленные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и хемосорбции CO. Систематически исследованы каталитические свойства предложенных катализаторов. Для изучения механизмов протекания реакций избирательного окисления CO и избирательного метанирования CO и разработки кинетических моделей были определены кинетические параметры из экспериментальных данных.

Природу поверхностных соединений на поверхности катализаторов при протекании метанирования CO и CO<sub>2</sub> исследовали методом ИК-спектроскопии in situ.

**Положения, выносимые на защиту:**

- Взаимосвязь между структурой оксидных медно-цериевых катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления CO в реформате.
- Кинетическая модель протекания реакции избирательного окисления CO в реформате на оксидных медно-цериевых катализаторах, нанесенных на стенки микроканальных реакторов.
- Биметаллические Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенные катализаторы, приготовленные с использованием двойных комплексных солей, и закономерности протекания реакции избирательного окисления CO в реформате на этих катализаторах.
- Влияние природы металла, носителя и добавок галогенов (F, Cl и Br) на каталитические и физико-химические свойства Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате.
- Хлорсодержащий Ni/CeO<sub>2</sub> катализатор, основные закономерности и механизм протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате.
- Структурированный хлорсодержащий Ni/CeO<sub>2</sub> катализатор, нанесенный на металлосетчатые подложки, и его каталитические свойства в реакции избирательного метанирования CO в реформате.

**Научная новизна.**

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

реформате.

2. Впервые систематически исследовано протекание реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях в микроканальных реакторах с нанесенным Cu/CeO<sub>2</sub> катализатором. Определены оптимальные условия очистки реформата от монооксида углерода, при которых достигается снижение концентрации CO до уровня менее 10 ppm. Проведено моделирование работы микроканального реактора и выполнена оценка оптимальной толщины каталитического покрытия. Продемонстрирована возможность масштабирования микрореакторной технологии: успешно испытан блок микрореакторов, позволяющий проводить очистку реформата от CO в количестве, достаточном для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью ~100 Вт.

3. Впервые с использованием двойной комплексной соли [Au(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (где en - этилендиамин) приготовлены биметаллические Au-Cu катализаторы, нанесенные на SiO<sub>2</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeO<sub>2</sub>, и изучены их свойства в реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях. При помощи комплекса физико-химических методов надежно доказан факт формирования двойной комплексной соли в пористом пространстве носителей, и показано, что при ее разложении происходит диспергирование с образованием частиц Au-Cu твердых растворов, состав которых варьировался в зависимости от носителя. Продемонстрировано определяющее влияние носителя на активность и селективность биметаллических Au-Cu катализаторов в реакции избирательного окисления CO в реформате.

4. Впервые с использованием двойных комплексных солей [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl][Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]·4H<sub>2</sub>O, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Co(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][Ni(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O приготовлены катализаторы в виде биметаллических нанопорошков Pt<sub>0,5</sub>M<sub>0,5</sub> (M = Fe, Co, Ni), активность и селективность которых в реакции избирательного окисления CO в реформате

превышала активность монометаллических частиц Pt. На примере  $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$  катализатора при помощи комплекса физико-химических методов надежно доказан факт формирования двойной комплексной соли на поверхности носителя. Показано, что при ее разложении происходит диспергирование с образованием частиц твердого раствора  $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}$ , который проявлял высокую активность и селективность в реакции избирательного окисления CO, позволяя снижать концентрацию CO до уровня менее 10 ppm при температурах 70-95 °C.

5. Впервые для применения в реакции избирательного метанирования CO в реформате предложены Fe-, Co- и Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторы, приготовленные из нитратов и хлоридов металлов, и проведено их систематическое исследование. Изучение роли галогенов (F, Cl и Br) позволило выявить, что только введение хлора способствует увеличению селективности по отношению к метанированию CO. Показано, что Cl-содержащие Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторы являются наиболее эффективными для глубокой очистки реформата от CO. При помощи комплекса физико-химических методов было доказано, что введение хлора приводит к образованию фазы и устойчивых поверхностных оксихлоридов церия (CeOCl), которые препятствуют активации CO<sub>2</sub> на поверхности CeO<sub>2</sub>, тем самым активность катализатора в метанировании CO<sub>2</sub> уменьшается, а селективность реакции избирательного метанирования CO увеличивается.

6. Впервые изготовлены структурированные каталитические системы на основе Cl-содержащих Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторов, нанесенных на металлические сетчатые подложки. Испытания процесса избирательного метанирования CO в реформате, проведенные в лабораторных и пилотных реакторах, продемонстрировали, что процедура приготовления структурированных систем позволяла сохранить каталитические свойства Cl-содержащих Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторов. Проведенные оценки показали, что разработанный структурированный катализатор является перспективным для использования



в устройствах глубокой очистки реформата от СО для питания низкотемпературных ПОМТЭ мощностью от нескольких сотен ватт до нескольких десятков киловатт.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Исследование закономерностей протекания реакции избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате позволило получить новые как фундаментальные, так и прикладные знания.

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

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

Детальное изучение влияния природы металла, добавок галогенов, условий протекания, механизма и кинетики реакций метанирования оксидов углерода позволило разработать эффективный хлорсодержащий Ni/CeO<sub>2</sub> катализатор избирательного метанирования CO в реформате. Востребованные на практике структурированные системы на основе Cl-содержащего Ni/CeO<sub>2</sub> катализатора, нанесенного на металлотетчатую подложку, были способны снижать содержание CO в реформате до уровня ниже 10 ppm. Присутствие на поверхности катализатора хлора или фазы оксихлорида церия, препятствующих активации CO<sub>2</sub>, позволяло проводить глубокую очистку водородсодержащей смеси от CO при селективности выше 70% в широком температурном диапазоне. Полученные в этой работе результаты были использованы при разработке и проведении испытаний пилотных реакторов для глубокой очистки реформата от CO.

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

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на российских и международных конференциях: Российской конференции «Механизмы каталитических реакций», MCR (2006, Санкт-Петербург, Россия); Международной конференции «Механизмы каталитических реакций», MCR (2009, Новосибирск, Россия; 2017, Светлогорск, Россия); Европейском конгрессе по катализу, EUROPACAT (2005, София, Болгария; 2007, Турку, Финляндия; 2009, Саламанка, Испания; 2011, Глазго, Великобритания; 2013, Лион, Франция; 2015, Казань, Россия; 2017, Флоренция, Италия; 2019, Аахен, Германия); Международной конференции по микрореакторным технологиям IMRET-11 (2010, Киото, Япония); Международном симпозиуме по химической технологии ISCRE-22 (2012,

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

**Личный вклад соискателя** заключался в формулировании цели и задач исследования, выборе методов проведения экспериментальной работы, планировании и разработке новых методик синтеза катализаторов, проведении каталитических экспериментов, математическом моделировании, участии в разработке конструкций пилотных реакторов и их тестировании, интерпретации данных каталитических экспериментов и физико-химических методов, обработке полученных данных, анализе научной литературы и результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций, в обеспечении условий для практического применения этих результатов. Автором осуществлялась подготовка кадров при проведении данного исследования, так как значительная часть соавторов публикаций по теме диссертации являлись аспирантами и студентами, обучавшимися или выполнявшими научно-исследовательские работы под руководством автора: в тексте диссертации частично используются результаты, представленные в трех кандидатских диссертациях и четырех дипломных работах.

**Связь с выполненными научно-исследовательскими работами.** Под руководством автора: руководство блоками (направлениями) проектов в рамках базового бюджетного финансирования Института катализа СО РАН 2005-2020 гг.; государственные контракты № 02.442.11.7070, № 02.442.11.7239, № 999, № 11.519.11.3021, Минобрнауки России; грант МГ-2007/04/1, Фонд «Глобальная энергия»; грант № 06-1000014-5774, ИНТАС; грант Президента Российской Федерации МК-5602.2010.3. При участии автора: междисциплинарный интеграционный проект № 112, СО РАН; грант 14-03-00457а, РФФИ.

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

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

### **КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** изложена актуальность темы диссертации, степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, описаны новизна, значимость работы, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и дано описание структуры диссертации.

**Глава 1** посвящена литературному обзору, в котором представлены способы очистки реформата от СО и рассмотрено современное состояние исследований в области разработки катализаторов и условий проведения реакции избирательного окисления и избирательного метанирования СО в реформате. Выбраны наиболее перспективные каталитические системы. На основании литературного обзора поставлены задачи работы.

В **Главе 2** рассмотрены вопросы, касающиеся методической части работы. В частности, описаны методики проведения каталитических экспериментов по исследованию избирательного окисления СО и избирательного метанирования СО (схемы экспериментальных установок, конструкции каталитических реакторов, процедуры предобработки катализаторов и условия проведения экспериментов, анализ состава реакционной смеси и обработка результатов), методики приготовления катализаторов, а также сведения о приборах и физико-химических методах (РФА, ПЭМ, HAADF-STEM, EDX-картирование, РФЭС, РЭМ, ИКС, хемосорбция СО и др.), использованных для охарактеризования катализаторов.

Изучение реакций избирательного окисления и метанирования СО проводили при атмосферном давлении в интервале температур 50–360°C с использованием проточных каталитических установок с хроматографическим

анализом состава газовой фазы. В экспериментах использовали U-образные кварцевые реактора с внутренним диаметром 3÷8 мм.

Протекание реакции избирательного окисления СО в реформате также изучали в проточных микроструктурированных (микроканальных) реакторах с 5 мас.% Cu/CeO<sub>2</sub> катализатором, нанесенным на стенки каналов. В экспериментах использовали стальные микроканальные реакторы следующих размеров: длина 50 мм, ширина 14 мм, толщина 4 мм. Каждый реактор содержал 14 цилиндрических каналов диаметром 500 мкм и длиной 25 мм. Количество нанесенного на стенки каналов катализатора составляло 23-50 мг при толщине покрытия 20-40 мкм. Для изучения возможности масштабирования, были проведены исследования блока из 26 параллельно соединенных микроканальных реакторов, который имел размер 49 мм × 50 мм × 36 мм, объем 88 см<sup>3</sup>, массу 520 г. Суммарное количество нанесенного катализатора составляло 0,730 г.

Протекание реакции избирательного метанирования СО в реформате изучали в проточном кварцевом реакторе длиной 30 см с внутренним диаметром 8 мм и толщиной стенок ~1 мм, в который помещали структурированный катализатор, состоявший из активного компонента 10 мас.%Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub>, нанесенного на фехрелевую сетку. Длина слоя катализатора из 20 дисков диаметром ~ 8 мм и общей массой 0,87 г составляла 17 мм.

Протекание реакции избирательного метанирования СО в реформате также изучали в проточных металлических реакторах, в которые помещали структурированный катализатор, состоявший из активного компонента 10 мас.%Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub>, нанесенного на металлическую сетку. На основании результатов, полученных в реакторе, содержавшем каталитический блок из чередующихся плоских и гофрированных сеток объемом ~ 5 см<sup>3</sup>, был изготовлен пилотный реактор, спроектированный для очистки реформата для питания 3 кВт ПОМТЭ. Реактор содержал чередующиеся друг с другом 5

каталитических (1 см ширина, 20 см высота и 10 см длина) и 6 теплообменных (0,5 см ширина, 20 см высота и 10 см длина) панелей. Общая площадь металлической сетки, использованной для приготовления 5 каталитических блоков (каждый из которых содержал 5 плоских и 4 гофрированных сетки), составила  $\sim 1,1 \text{ м}^2$ . Общий вес структурированных блоков с нанесенным слоем  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$  катализатора был  $\sim 2,4 \text{ кг}$  при массе нанесенного каталитического покрытия  $\sim 290 \text{ г}$ .

**Глава 3** посвящена исследованию избирательного окисления CO в реформате на гранулированных оксидных медно-цериевых и биметаллических Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторах.

Для приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов впервые был использован метод полимерного предшественника (метод Пекини). При помощи метода РФА с применением анализа функции распределения атомных пар (межатомных расстояний) было надежно установлено, что в приготовленных катализаторах удается получать более равномерное (по сравнению, например, с методом соосаждения или пропитки) распределение меди в виде твердого раствора  $\text{Cu}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_y$ . Однако под воздействием реакционной среды часть меди агломерировалась в крупные частицы. При этом около 3-6 мас.% меди оставалось в высокодисперсном состоянии. Приготовленные методом Пекини и методом пропитки оксидные медно-цериевые катализаторы, содержавшие 5-10 мас.% Cu, являлись наиболее эффективными (обладали высокой активностью и селективностью) в реакции избирательного окисления CO в реформате. Одинаковая активность и селективность этих катализаторов в избирательном окислении CO в реформате была обусловлена тем, что окончательное формирование активных центров происходило под воздействием реакционной среды, в итоге эти катализаторы содержали на поверхности  $\text{CeO}_2$  одинаковое количество меди в дисперсном состоянии, ответственной за протекание реакции.

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

Для получения биметаллических катализаторов впервые был предложен способ, основанный на разложении двойных комплексных солей в пористом пространстве носителей. Двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов (так принято называть соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла) обладают рядом преимуществ в качестве предшественников металлических наночастиц: металлы-комплексообразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при термическом разложении ДКС твердые растворы и интерметаллиды; стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся полиметаллической фазы; возможно регулирование фазового состава и морфологии наночастиц сплавов путем вариации условий разложения ДКС – температуры и атмосферы (окислительной, восстановительной или инертной); подходы современной химии комплексных соединений позволяют синтезировать широкий круг двойных комплексных солей переходных металлов, практически не ограничивая состав получаемых катализаторов.

Проведенный с использованием двойных комплексных солей синтез Au-Cu и Pt-M (M=Fe, Co, Ni) нанесенных катализаторов и их исследование в реакции избирательного окисления CO в реформате подтвердили перспективность применения данного подхода для целенаправленного синтеза нанесенных биметаллических частиц заданного состава.

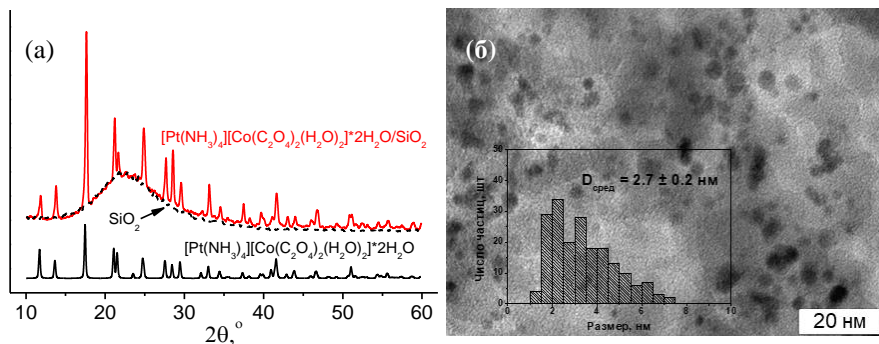


При помощи комплекса физико-химических методов был доказан факт формирования двойной комплексной соли  $[\text{Au}(\text{en})_2]_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  на поверхности носителей и установлено, что при ее разложении в атмосфере водорода происходит диспергирование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

Было продемонстрировано, что разложение двойных комплексных солей  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (в восстановительной атмосфере) и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в

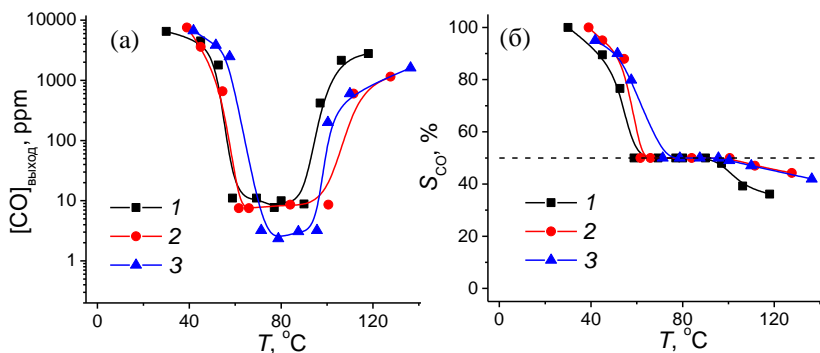
инерте) позволяет получать биметаллические катализаторы в виде однофазных нанопорошков твердых растворов  $Pt_{0,5}Fe_{0,5}$ ,  $Pt_{0,5}Co_{0,5}$  и  $Pt_{0,5}Ni_{0,5}$ . Проведенные исследования в реакции избирательного окисления CO, показали, что наилучшими каталитическими свойствами обладал  $Pt_{0,5}Co_{0,5}$ , при этом активность всех приготовленных биметаллических катализаторов превышала активность нанопорошка монометаллической Pt.

На примере приготовления нанесенного биметаллического 2,6 мас.%  $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$  катализатора физико-химическими методами было подтверждено образование двойной комплексной соли на поверхности носителя (Рисунок 1а). Было установлено, что при ее разложении в атмосфере гелия происходит диспергирование с образованием наночастиц твердого раствора  $Pt_{0,5}Co_{0,5}$  (Рисунок 2в), каталитические свойства которого в реакции избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях соответствовали каталитическим свойствам нанопорошка  $Pt_{0,5}Co_{0,5}$ .



**Рисунок 1** – Дифрактограммы  $SiO_2$  и нанесенных частиц ДКС  $[Pt(NH_3)_4][Co(C_2O_4)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O/SiO_2$  (а); микрофотография ПЭМ и распределение частиц активного компонента по размеру после реакции (б)

Как видно из Рисунка 2, катализатор 2,6 мас.%  $Pt_{0,5}Co_{0,5}/SiO_2$  позволял в водородсодержащих смесях различного состава снижать концентрацию CO до уровня менее 10 ppm при температурах 70-95 °C.



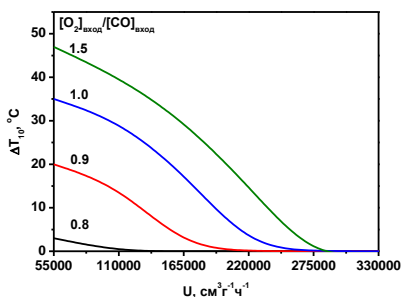
**Рисунок 2** – Температурные зависимости выходной концентрации CO (а) и селективности (б) при протекании избирательного окисления CO на 2,6 мас.%Pt<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>/SiO<sub>2</sub> катализаторе в реакционных смесях различного состава. Состав исходной газовой смеси, об.-%: 1 – 1,0 CO, 1,0 O<sub>2</sub>, 65 H<sub>2</sub>, He – баланс; 2 – Смесь 1 + 20 об.-% CO<sub>2</sub>; 3 – Смесь 2+ 3 H<sub>2</sub>O. Скорость потока – 36000 см<sup>3</sup>г<sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>. Штриховая линия - значение селективности при полной конверсии CO и O<sub>2</sub>.

В **Главе 4** показано, что разработанный способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов позволяет получать покрытия, которые были устойчивы к механическим воздействиям и оставались стабильными в условиях протекания реакции избирательного окисления CO в реформате. Методика приготовления состояла из следующих основных стадий: прокаливание металлических пластин с микроканалами для образования тонкой оксидной пленки, улучшающей адгезию катализатора; нанесение в микроканалы водной суспензии поливинилового спирта и CeO<sub>2</sub> с последующим прокаливанием для формирования слоя оксида церия на стенках каналов; пропитка водным раствором Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> с последующим прокаливанием катализатора; лазерной сваркой двух пластин для формирования микрореактора.

Физико-химические характеристики 5 мас.% Cu/CeO<sub>2</sub> катализаторов, приготовленных в виде гранул и покрытия на стенках каналов микрореактора, были близки. В результате проведения систематических

исследований закономерностей протекания реакции избирательного окисления CO в реформате были определены оптимальные условия, при которых в микроканальных реакторах достигалось снижение концентрации CO с 2 об.% до менее, чем 10 ppm. При всех объемных скоростях подачи реформата и входной концентрации кислорода существовал температурный интервал, соответствовавший селективности 100%. По мере увеличения скорости потока минимальная концентрация CO на выходе увеличивалась, а оптимальная температура реактора, соответствовавшая минимальной концентрации CO, смещалась к более высоким значениям. Увеличение входной концентрации O<sub>2</sub> позволяло уменьшить концентрацию CO на выходе из реактора и расширить рабочее окно избирательного окисления CO ( $\Delta T_{10}$  - температурный интервал, в котором достигалась концентрация CO ниже 10 ppm) при сопутствующем снижении селективности.

На Рисунке 3 приведена зависимость  $\Delta T_{10}$  от объемной скорости и отношения  $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$ . В качестве оптимальных условий для глубокой очистки реформата от CO можно рекомендовать отношение начальных концентраций  $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$  в диапазоне 1 – 1,5, объемную скорость подачи реформата до  $\sim 220\,000\text{ см}^3\text{Г}^{-1}\text{ч}^{-1}$  и температуру реактора  $\sim 190 - 240\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3** – Зависимость температурного интервала  $\Delta T_{10}$ , в котором достигается концентрация CO ниже 10 ppm, от скорости потока (U) и отношения начальных концентраций  $[O_2]_{\text{вход}}/[CO]_{\text{вход}}$  при избирательном окислении CO в реформате в микрореакторах с 23 – 50 мг 5 мас.% Cu/CeO<sub>2</sub> катализатора. Состав исходной газовой смеси (об.%): 0,5-2,0 CO, 0,4-3 O<sub>2</sub>, 57-65 H<sub>2</sub>, 10 H<sub>2</sub>O, 20 CO<sub>2</sub>, He – баланс. T = 190-240 °C.

В этих условиях  $\Delta T_{10}$  оставалась больше 20 °C, что позволяет обеспечивать требуемую глубину очистки в случае варьирования исходных параметров реформата, подаваемого в реактор.

Было обнаружено, что реакции окисления  $H_2$  и  $CO$  протекают параллельно и независимо с поглощением общего реагента – кислорода. Реакция обратной паровой конверсии  $CO$  с заметной скоростью протекает лишь при температурах выше  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , метанирования оксидов углерода и отложения углерода на оксидных медно-цериевых катализаторах не наблюдалось. Показано, что по сравнению с гранулами нанесение оксидного медно-цериевого катализатора в виде покрытия на стенки микроканальных реакторов обеспечивает более эффективную очистку водородсодержащего газа от  $CO$  (в более широком интервале температур при более высоких скоростях потока).

Сформулирована кинетическая модель избирательного окисления  $CO$  в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах. Экспериментально были найдены следующие выражения для скоростей реакций окисления  $CO$  и  $H_2$  на  $5Cu/CeO_2$  катализаторе:

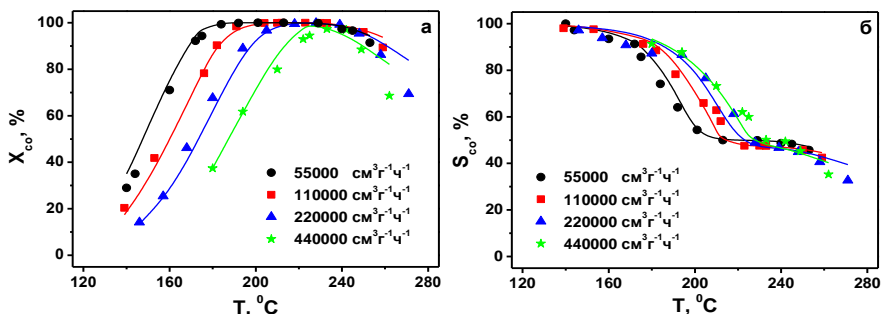
$$W_{CO} = 5.3 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{86000}{RT}\right) P_{CO}^{0.9} P_{O_2}^0 \text{ моль } M_{\text{кат}}^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$W_{H_2} = 8.2 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{151000}{RT}\right) P_{O_2}^0 \text{ моль } M_{\text{кат}}^{-3} \text{ с}^{-1},$$

где парциальные давления  $P_{CO}$  и  $P_{O_2}$  имели размерность кПа,  $R = 8,31$  Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Для моделирования работы микроканального реактора в избирательном окислении  $CO$  в реформате была использована квазигомогенная модель изотермичного реактора идеального вытеснения. Из Рисунка 4 видно, что выполненные расчеты удовлетворительно согласовывались с экспериментальными данными. По результатам оценки влияния внутренней диффузии (для описания диффузии  $CO$  и  $O_2$  в пористом пространстве катализатора был использован второй закон Фика) на процесс избирательного окисления  $CO$  в реформате в совокупности с данными о механической прочности наносимого покрытия было установлено, что оптимальная

толщина слоя оксидного медно-цериевого катализатора на стенках микроканалов составляет  $\sim 20 - 30$  мкм.



**Рисунок 4** – Зависимости конверсии СО (а), селективности (б) от температуры при протекании избирательного окисления СО в реформате в микрореакторе с 5 мас.% Cu/CeO<sub>2</sub> катализатора. Точки – эксперимент, линии – расчет. Состав исходной газовой смеси, об.-%: 1,5 СО, 1,6 O<sub>2</sub>, 10 H<sub>2</sub>O, 20 СО<sub>2</sub>, 65 H<sub>2</sub>, Не-баланс. Скорости потока: 55000-440000  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ .

На примере 26 параллельно соединенных микрореакторов, суммарно содержащих 0,73 г оксидного медно-цериевого катализатора, продемонстрировано, что их интегральные каталитические характеристики при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора, позволяя проводить очистку водородсодержащей смеси методом избирательного окисления монооксида углерода до остаточной концентрации СО ниже 10 ppm. Проведенные испытания блока микрореакторов в автотермическом режиме показали принципиальную реализуемость примененного подхода для очистки реформата в количестве, достаточном для обеспечения питания ПОМТЭ мощностью 100 Вт. Исходя из удельных характеристик, выполнена оценка, что для очистки реформата для питания ПОМТЭ электрической мощностью 1 кВт необходимо  $\sim 7$  г 5мас.% Cu/CeO<sub>2</sub> катализатора, нанесенного в виде покрытия на стенки каналов микроструктурированных реакторов. По сравнению с литературными данными, собранный блок микрореакторов обладал наибольшей производительностью 0,16 моль<sub>СО</sub>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>. Таким образом, полученные результаты подтверждают эффективность применения

микроканальных реакторов для проведения глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода путем его каталитического избирательного окисления на оксидном медно-цериевом катализаторе.

В **Главе 5** описаны результаты выполненных работ по приготовлению и исследованию Fe-, Co- и Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Проведенное сопоставление с каталитическими свойствами промышленных никель-содержащих катализаторов продемонстрировало, что только Cl-содержащие Ni/ $\text{CeO}_2$  катализаторы обладают достаточной активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от CO ниже уровня 10 ppm в широком температурном диапазоне. Fe- и Co-содержащие катализаторы, нанесенные на  $\text{CeO}_2$ , оказались неэффективными в реакции избирательного метанирования CO. Систематические исследования серии  $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$  образцов (где  $y$  – содержание Ni, изменявшееся в интервале 2-50 мас.%, а  $x$  – атомное отношение Cl к  $\text{CeO}_2$ , рассчитанное в соответствии с процедурой приготовления), приготовленных методом пропитки носителя  $\text{CeO}_2$  смесью водных растворов хлорида и нитрата никеля, выявили, что  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$  был наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Он обеспечивал снижение выходной концентрации CO до уровня менее 10 ppm в широком температурном интервале при сохранении высокой селективности (Рисунок 5).

Сравнительный анализ, проведенный на основании данных РФА, ПЭМ, EDX и РФЭС для синтезированной серии  $y\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$  катализаторов позволил следующим образом суммировать полученные результаты:

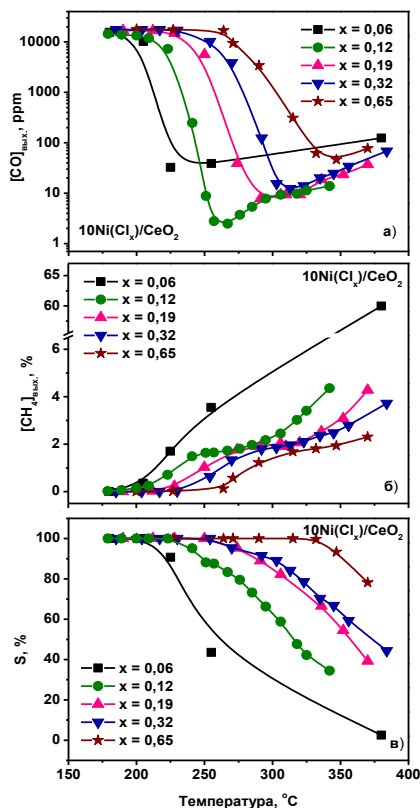
1) Параметр решетки и размер кристаллитов  $\text{CeO}_2$  были одинаковы для всех синтезированных  $y\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$  катализаторов, поверхностное атомное отношение Cl/Ce составляло  $\sim 0,15$ . Количество никеля в образце не оказывало влияния на параметр решетки и кристаллический размер  $\text{CeO}_2$ .

2) Хлор, вводимый в катализатор на стадии приготовления, образует с оксидом церия стабильный поверхностный оксихлорид  $\text{Ce}^{3+}\text{OCl}$ . При большом содержании хлора в образце оксихлорид церия образует хорошо окристаллизованную фазу, частицы которой отчетливо видны на дифрактограммах РФА и микроснимках ПЭМ (Рисунок 6).

3) В катализаторах с низким содержанием никеля (1,8-9,8 мас.%) весь никель равномерно распределяется по поверхности оксида церия в виде мелких частиц NiO размером 2-8 нм. Эти частицы восстанавливаются в реакционной среде до металлического Ni.

4) В катализаторах с большим содержанием никеля (28,3-46,1 мас.%) помимо NiO, находящегося в высокодисперсном состоянии, размером 2-8 нм, также образуются крупные частицы  $\text{Ni}^0$  размером 45-200 нм, покрытые оксидной пленкой NiO. В реакционной среде эта пленка восстанавливается до металла.

5) Увеличение количества хлора в образце способствует существенному



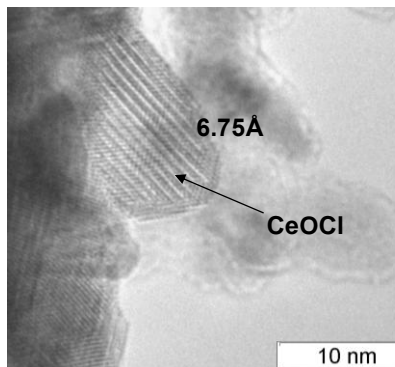
**Рисунок 5** – Зависимости выходных концентраций CO (а),  $\text{CH}_4$  (б) и селективности по CO (в) от температуры при протекании реакции избирательного метанирования CO в реформате на  $10\text{Ni}(\text{Cl}_x)/\text{CeO}_2$  катализаторах при различном содержании хлора, где  $x = 0,06; 0,12; 0,19; 0,32; 0,65$  ( $x$  – атомное отношение Cl, введенного с солью никеля в катализатор, к  $\text{CeO}_2$ ). Состав исходной газовой смеси, об. %: 1,5 CO, 20  $\text{CO}_2$ , 10  $\text{H}_2\text{O}$ , 60  $\text{H}_2$ , He – баланс. Скорость потока:  $26000 \text{ см}^3_{\text{кат}} \cdot \text{ч}^{-1}$ .



укрупнению никелевых частиц, что приводит к снижению активности (в расчете на массу катализатора).

По сравнению с добавками F и Br, только добавка Cl предоставляла уникальную возможность улучшить селективность Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторов.

Для изучения влияния метода введения хлора были приготовлены содержавшие 10 мас.% Ni пропиточные 10Ni/CeO<sub>2</sub>, 10Ni(Cl<sup>\*</sup>)/CeO<sub>2</sub>, 10Ni/CeO<sub>2</sub>(Cl<sup>\*</sup>) и 10Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> катализаторы (Таблицы 1 и 2).



**Рисунок 6** – Микроснимок ПЭМ катализатора 10Ni(Cl<sub>0,65</sub>)/CeO<sub>2</sub>.

**Таблица 1** - Особенности методик введения хлора в Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторы.

Катализатор	Последовательность стадий приготовления
10Ni/CeO <sub>2</sub>	1. Пропитка CeO <sub>2</sub> водным раствором Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , сушка, восстановление Ni
10Ni(Cl <sup>*</sup> )/CeO <sub>2</sub>	1. Пропитка CeO <sub>2</sub> водным раствором Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , сушка, восстановление Ni 2. Пропитка водным раствором NH <sub>4</sub> Cl, сушка, восстановление
10Ni/CeO <sub>2</sub> (Cl <sup>*</sup> )	1. Пропитка CeO <sub>2</sub> водным раствором NH <sub>4</sub> Cl, сушка, восстановление 2. Пропитка CeO <sub>2</sub> водным раствором Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , сушка, восстановление Ni
10Ni(Cl)/CeO <sub>2</sub>	1. Пропитка CeO <sub>2</sub> водным раствором NiCl <sub>2</sub> , сушка, восстановление Ni

При помощи комплекса физико-химических методов было установлено, что Cl блокирует центры Ce<sup>3+</sup> на поверхности носителя за счет образования фазы или поверхностных соединений CeOCl. Это ингибирует активацию CO<sub>2</sub> на поверхности носителя, существенно затрудняя протекание реакции метанирования CO<sub>2</sub> в реформате. Уменьшение содержания хлора в Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторах приводило к увеличению дисперсности частиц Ni и росту активности (в расчете на массу катализатора) в реакции избирательного

метанирования CO. При этом атомная каталитическая активность Ni в метанировании CO в реформате и энергия активации реакции метанирования CO были близки для всех катализаторов (Рисунок 7). Это свидетельствовало о том, что присутствие хлора не влияет на метанирование монооксида углерода.

**Таблица 2** - Физико-химические характеристики катализаторов.

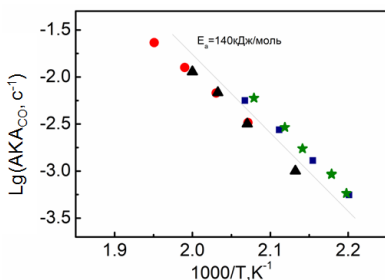
Катализаторы	Ni/Cl <sup>a</sup> , мас. %	S <sub>БЭТ</sub> <sup>б</sup> , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Фазовый состав <sup>в</sup>	Оценка количества фаз <sup>г</sup> , мас. %	D <sub>РФА</sub> <sup>д</sup> , нм	D <sub>Ni</sub> <sup>е</sup> , нм	S <sub>Ni</sub> <sup>ж</sup> , м <sup>2</sup> ·г <sub>кат</sub> <sup>-1</sup>
10Ni/CeO <sub>2</sub>	7,4/0	88	Ni	4	10	13	3,8
			CeO <sub>2</sub>	96	9		
10Ni/CeO <sub>2</sub> (Cl*)	7,8/1,5	70	Ni	~5	21	17	3,1
			CeO <sub>2</sub>	~95	9		
10Ni(Cl*)/CeO <sub>2</sub>	8,4/8,0	48	Ni	8	22	30	1,7
			CeO <sub>2</sub>	57	9,5		
			CeOCl	35	14,5		
10Ni(Cl)/CeO <sub>2</sub>	9,7/8,5	56	Ni	10	>100	120	0,5
			CeO <sub>2</sub>	48	9,5		
			CeOCl	42	19		

<sup>a</sup>Фактическое содержание Ni и Cl;

<sup>б</sup>Удельная поверхность катализаторов по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота;

<sup>в-д</sup>Фазовый состав, оценка количества фаз и размер частиц по данным РФА;

<sup>е,ж</sup>Размер частиц Ni и удельная поверхность частиц Ni по данным хемосорбции CO.



**Рисунок 7** – Аррениусовская зависимость атомной каталитической активности Ni (АКА<sub>СО</sub>) в избирательном метанировании CO в реформате на 10Ni/CeO<sub>2</sub> (■), 10Ni/CeO<sub>2</sub>(Cl\*) (★), 10Ni(Cl\*)/CeO<sub>2</sub> (▲) и 10Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> (●) катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 CO, 10 H<sub>2</sub>O, 20 CO<sub>2</sub>, 65 H<sub>2</sub>, He-баланс. Скорость потока: 29000 см<sup>3</sup>·г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup>.

При проведении комплексного исследования кинетики и природы поверхностных соединений методом ИК-спектроскопии в условиях раздельного метанирования CO и CO<sub>2</sub> было обнаружено, что метанирование CO на Ni/CeO<sub>2</sub> и Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> катализаторах протекает одинаково с участием карбониллов Ni через стадию их диссоциации и последующие стадии гидрирования адсорбированных атомов C и O до CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O. Метанирование CO<sub>2</sub> на Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторе протекает на поверхности носителя с участием адсорбированных молекул CO<sub>2</sub> в виде карбонатов и гидрокарбонатов, которые гидрируются атомами водорода, поступающими с поверхности частиц Ni. На Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> катализаторе этот маршрут не реализуется, поскольку присутствующий на поверхности носителя хлор ингибирует активацию CO<sub>2</sub>. В условиях избирательного метанирования CO в реформате Ni/CeO<sub>2</sub> катализатор (также как и в раздельном метанировании оксидов углерода) активен в метанировании CO и CO<sub>2</sub>, и поэтому обладает низкой селективностью по CO. В то же время высокая избирательность в метанировании CO катализатора Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> связана с присутствием хлора, который модифицирует поверхность CeO<sub>2</sub>, ингибирует активацию CO<sub>2</sub> на носителе, тем самым замедляя реакцию его метанирования.

Варьирование метода приготовления, количества наносимого никеля и хлора выявили, что наиболее эффективным в реакции избирательного метанирования CO был 10Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub> катализатор, приготовленный методом пропитки CeO<sub>2</sub> водными растворами смеси нитрата и хлорида никеля. Производительность этого катализатора (0,0160 моль CO г<sub>кат</sub><sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>) оказалась наибольшей среди образцов, известных из литературных источников, и он демонстрировал стабильную работу в течение ~ 100 часов. Было показано, что после пребывания катализатора на воздухе нанесенные металлические частицы никеля сохраняют высокую дисперсность, а катализатор восстанавливает свою активность в реакции избирательного

метанирования CO без какой-либо дополнительной предобработки непосредственно под воздействием реакционной среды.

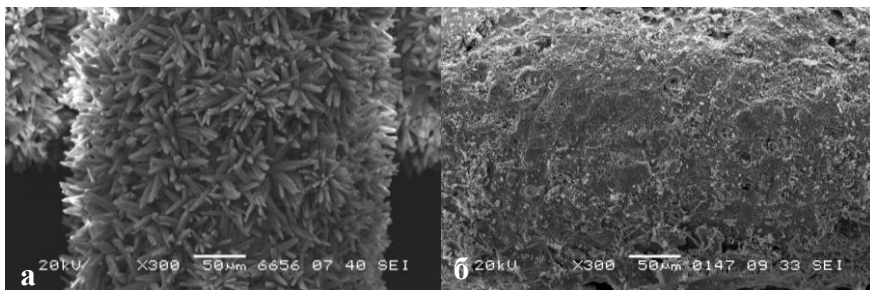
В **Главе 6** приведены результаты исследования структурированных катализаторов, состоящих из металлической сетки, на поверхность которой в качестве активного компонента нанесен слой  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ . Показано, что разработанный способ синтеза позволял готовить образцы, которые по своим каталитическим свойствам в реакции избирательного метанирования CO в реформате были идентичны наиболее эффективному гранулированному катализатору с аналогичным составом активного компонента.

Структурированный катализатор был высокоэффективным в избирательном метанировании CO в реформате при испытаниях, проведенных как в лабораторном реакторе, так и в пилотном реакторе, спроектированном для очистки реформата для питания 3кВт ПОМТЭ.

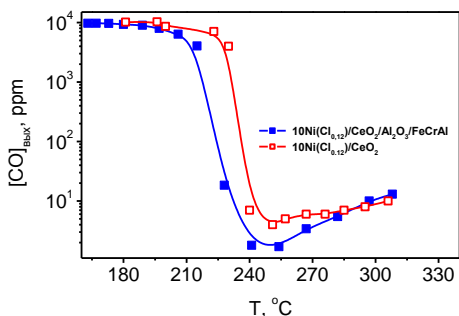
Усовершенствованный способ приготовления структурированных  $\text{Cl}$ -содержащих  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  катализаторов, включавший дополнительную промежуточную стадию выращивания слоя игольчатых кристаллов  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  на поверхности проволочной сетки из фехральной стали, позволил получить устойчивые к механическим воздействиям и стабильные в условиях протекания реакции избирательного метанирования CO в реформате покрытия. Кристаллы оксида алюминия, пронизывая активный каталитический слой из  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$ , значительно усиливали его фиксацию на поверхности сетки (Рисунок 8). При помощи комплекса физико-химических методов было установлено, что структурные свойства активного компонента, нанесенного на сетку из фехральной проволоки, аналогичны свойствам гранулированного  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$  катализатора.

В качестве примера на Рисунке 9 приведены зависимости выходной концентрации CO от температуры для структурированного  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  катализатора и гранул  $10\text{Ni}(\text{Cl}_{0,12})/\text{CeO}_2$  при протекании избирательного метанирования CO. Видно, что их

каталитические свойства были близки. Никаких повреждений или потерь покрытия не наблюдалось после 100 ч экспериментов, что свидетельствует о достаточно хорошей адгезии активного компонента к фехральной проволоке. Кристаллы оксида алюминия действовали как армирующий промотор для слоя из Cl-содержащего Ni/CeO<sub>2</sub> катализатора.



**Рисунок 8** – Изображения РЭМ поверхности FeCrAl сетки со слоем η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) и катализатора 10Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (б).



**Рисунок 9** – Зависимости выходных концентраций СО от температуры при протекании реакции избирательного метанирования СО в реформате на структурированном 10Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl и гранулированном 10Ni(Cl<sub>0,12</sub>)/CeO<sub>2</sub> катализаторах. Состав исходной газовой смеси, об. %: 1 СО, 20 СО<sub>2</sub>, 10 Н<sub>2</sub>О, 65 Н<sub>2</sub>, Не–баланс. Скорость потока: 29000 см<sup>3</sup>Γ<sub>кат</sub><sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>

Использование предложенного структурированного катализатора весьма перспективно в компактных реакторах глубокой очистки водородсодержащего газа (реформата) от СО до уровня менее 10 ppm в составе топливных процессоров, работающих совместно с электрохимическими генераторами на основе ПОМТЭ мощностью от нескольких десятков ватт до нескольких десятков киловатт.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в мировой энергетике, включая российскую, происходят процессы, ведущие к смене сформировавшегося в XX веке ресурсно-сырьевого и технологического уклада, основанного на потреблении углеродных энергетических ресурсов. Ожидается, что уже на рубеже 30-40 годов XXI века основным энергоносителем может стать водород или энергетические смеси на его основе, а значительная доля электроэнергии будет вырабатываться в энергоустановках на основе топливных элементов.

В данной диссертационной работе проведен полный цикл исследований, объединивший разработку методов синтеза эффективных катализаторов, установление взаимосвязи структуры, активности и селективности реакций избирательного окисления и метанирования монооксида углерода, разработку оригинальных методик приготовления структурированных катализаторов для глубокой очистки реформата от монооксида углерода и проведение испытаний, подтвердивших возможность получения водородсодержащего газа для питания протонообменных мембранных топливных элементов мощностью до нескольких кВт.

Таким образом, для развития мировой водородной экономики и достижения задачи водородной энергетики, сформулированной в Энергетической стратегии Российской Федерации на период до 2035 года, ***каталитическими методами решена проблема глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm.*** Найденные решения и установленные закономерности протекания реакций избирательного окисления и избирательного метанирования CO позволяют преодолеть существующий технологический барьер, ограничивающий применение водородсодержащих смесей (реформата) для питания протонообменных мембранных топливных элементов.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные катализаторы и структурированные системы на их основе для очистки водородсодержащих смесей (реформата) от монооксида углерода при помощи реакций избирательного окисления и метанирования CO. С использованием комплекса кинетических, физико-химических методов и математического моделирования установлены закономерности протекания этих реакций, природа действия катализаторов и определены условия, обеспечивающие очистку водородсодержащих смесей от монооксида углерода до уровня ниже 10 ppm.
2. Установлена взаимосвязь между структурой оксидных медно-цериевых катализаторов и их активностью и селективностью в реакции избирательного окисления CO в реформате, и определена оптимальная процедура приготовления катализаторов. Показано, что в оксидных медно-цериевых катализаторах, приготовленных методом полимерного предшественника (методом Пекини), медь преимущественно входит в структуру диоксида церия с образованием дисперсных (5-8 нм) частиц твердого раствора  $Cu_xCe_{1-x}O_y$  типа замещения. При протекании реакции избирательного окисления CO под воздействием реакционной среды значительная часть меди выходит из структуры оксида церия, восстанавливается и агломерируется в крупные частицы. Только часть меди (3-6 мас.%) в катализаторах остается в высокодисперсном состоянии, что сопоставимо с количеством высокодисперсной меди в катализаторах, приготовленных методом пропитки. Для приготовления оксидных медно-цериевых катализаторов рекомендован метод пропитки как более экономичный и менее трудоемкий.
3. Разработан способ нанесения оксидных медно-цериевых катализаторов на стенки каналов микроструктурированных реакторов. Исследованы закономерности протекания реакции избирательного окисления CO в

реформате и определены оптимальные условия, при которых в микроканальных реакторах достигается снижение концентрации CO с 2 об.% до уровня ниже 10 ppm. Показано, что по сравнению с использованием катализатора в форме гранул нанесение оксидного медно-цериевого катализатора в виде покрытия на стенки микроканальных реакторов обеспечивает более эффективную очистку водородсодержащего газа от CO (в более широком интервале температур при более высоких скоростях потока). Каталитические характеристики параллельно соединенных микрореакторов при кратном увеличении скорости потока реформата тождественны каталитическим свойствам отдельного микрореактора, что позволяет масштабировать процесс очистки водородсодержащих смесей от CO методом избирательного окисления монооксида углерода.

4. Разработана кинетическая модель избирательного окисления монооксида углерода в водородсодержащих смесях на оксидных медно-цериевых катализаторах, включающая две параллельно протекающие реакции окисления CO и H<sub>2</sub>, определены ее параметры (константы скорости, энергии активации, порядки по компонентам). Проведено моделирование работы микроканального реактора в процессе избирательного окисления CO в реформате. Показано, что расчеты удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными и модель может использоваться при масштабировании процесса. Выполнена оценка влияния внутренней диффузии на процесс избирательного окисления CO в водородсодержащих смесях, что позволило, с учётом данных о механической прочности наносимого покрытия, определить оптимальную толщину слоя оксидного медно-цериевого катализатора на стенках микроканалов, которая составляет ~20 – 30 мкм.
5. Предложен способ получения нанесенных биметаллических систем, отличительная особенность которого заключается в формировании



двойной комплексной соли в пористом пространстве носителей и ее разложении, которое сопровождается диспергированием и образованием наночастиц твердого раствора заданного состава, определяемого стехиометрией использованных при приготовлении комплексных ионов металлов. На примере биметаллических Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe и Au-Cu катализаторов, продемонстрированы преимущества данного способа приготовления. Показано, что  $\text{Au}_{0,4}\text{Cu}_{0,6}/\text{CeO}_2$  и  $\text{Pt}_{0,5}\text{Co}_{0,5}/\text{SiO}_2$  являются высокоэффективными катализаторами в реакции избирательного окисления CO в реформате.

6. Проведены систематические исследования влияния носителя ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), природы металла (Fe, Co и Ni), предшественника активного компонента и галогенов (F, Cl, Br) на активность и селективность катализаторов в реакции избирательного метанирования CO в реформате. Впервые обнаружено, что Cl-содержащие Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторы обладают высокой активностью и селективностью, обеспечивая глубокую очистку реформата от CO. Установлено, что атомная каталитическая активность никеля в реакции метанирования CO в реформате близка для всех хлорсодержащих Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторов вне зависимости от метода приготовления, а их высокая селективность связана с ингибированием протекания реакции метанирования CO<sub>2</sub> на поверхности носителя за счет образования поверхностных форм или фазы CeOCl. Продемонстрировано, что наиболее эффективный катализатор (содержащий ~10 мас.% Ni, при заданном методикой приготовления атомном отношении Cl/Ce ~0,12) снижает концентрацию CO в реформате с 1,5 об.% до уровня менее 10 ppm в интервале температур 250-320 °C при селективности метанирования CO ~90—50 %.
7. С применением ИК-спектроскопии *in situ* и кинетическими методами обнаружено, что метанирование CO в основном реализуется на поверхности Ni вне зависимости от наличия и количества хлора в Ni/CeO<sub>2</sub>

катализаторах, атомная каталитическая активность которых близка. В отсутствие хлора в Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторе основной маршрут метанирования CO<sub>2</sub> реализуется на поверхности CeO<sub>2</sub> через последовательные стадии его адсорбции, гидрирования в гидрокарбонаты и формиаты за счет спилловера атомов водорода с поверхности нанесенных частиц никеля. Для хлорсодержащих Ni/CeO<sub>2</sub> катализаторов данный маршрут метанирования CO<sub>2</sub> ингибируется за счет блокировки хлором активных центров на поверхности CeO<sub>2</sub>.

8. Разработаны методики закрепления наиболее эффективного Cl-содержащего Ni/CeO<sub>2</sub> катализатора на металлических сетках и металлических сетках, предварительно покрытых слоем η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что изготовленные с использованием этих сеток структурированные блочные катализаторы с содержанием активного компонента ~10-13 мас.% обеспечивают глубокую очистку реформата от CO до уровня менее 10 ppm, их каталитические характеристики в избирательном метанировании CO близки к таковым для гранул Cl-содержащего Ni/CeO<sub>2</sub> катализатора аналогичного состава. На их основе могут конструироваться компактные реактора глубокой очистки реформата от монооксида углерода.

#### **Публикации по теме диссертации**

1. **Snytnikov, P. V.**, Popova, M. M., Men, Y., Rebrov, E. V., Kolb, G., Hessel, V., Schouten, J. C., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over a copper-cerium oxide catalyst in a microchannel reactor // Appl. Catal. A Gen. – 2008. – Vol. 350. – N 1. -P. 53-62.
2. Попова, М. М., **Снытников, П. В.**, Амосов, Ю. И., Веньяминов, С. А., Голосман, Е. З., Собынин, В. А. Избирательное метанирование CO в присутствии CO<sub>2</sub> в водородсодержащих смесях на никелевых катализаторах // Кинетика и Катализ. – 2010. – Т. 51. – N 6. – С. 938–944.

3. **Snytnikov, P. V.**, Potemkin, D. I., Rebrov, E. V., Sobyenin, V. A., Hessel, V., Schouten, J. C. Design, scale-out, and operation of a microchannel reactor with a Cu/CeO<sub>2-x</sub> catalytic coating for preferential CO oxidation // Chem. Eng. J. – 2010. – Vol. 160. – N 3. - P 923-929.
4. Потемкин, Д. И., **СНЫТНИКОВ, П. В.**, Пахарукова, В. П., Семин, Г. Л., Мороз, Э. М., Собянин, В. А. Оксидные медно-цериевые катализаторы для очистки водородсодержащих смесей от СО, приготовленные методом Пекини // Кинетика и катализ. – 2010. – Т. 51. – N 1. – С. 129–135.
5. Потемкин, Д. И., **СНЫТНИКОВ, П. В.**, Беляев, В. Д., Собянин, В. А. Влияние внутренней диффузии на процесс избирательного окисления СО в водородсодержащей смеси на оксидном медно-цериевом катализаторе в микроканальном реакторе // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. – N 1. – С. 143–148.
6. Potemkin, D. I., **Snytnikov, P. V.**, Belyaev, V. D., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over Cu/CeO<sub>2-x</sub> catalyst: Internal mass transport limitation // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 176–177. – P. 165–171.
7. Макотченко, Е. В., Быкова, Е. А., Семитут, Е. Ю., Шубин, Ю. В., **СНЫТНИКОВ, П. В.**, Плюснин, П. Е. Кристаллическая структура и термические свойства [Au(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O // Журн. структ. химии. – 2011. – Т. 52. – N 5. – С. 952–958.
8. Zyryanova, M. M., **Snytnikov, P. V.**, Amosov, Y. I., Kuzmin, V. A., Kirillov, V. A., Sobyenin, V. A. Design, scale-out, and operation of a preferential CO methanation reactor with a nickel–ceria catalyst // Chem. Eng. J. – 2011. – Vol. 176–177. – P. 106–113.
9. Potemkin, D. I., Filatov, E. Y., Zadesenets, A. V., **Snytnikov, P. V.**, Shubin, Y. V., Sobyenin, V. A. Preferential CO oxidation over bimetallic Pt-Co catalysts prepared via double complex salt decomposition // Chem. Eng. J. – 2012. – Vol. 207–208. - P. 683-689.

10. Потемкин, Д. И., **Снытников, П. В.**, Семитут, Е. Ю., Плюснин, П. Е., Шубин, Ю. В., Собянин, В. А. Биметаллический Au-Cu/CeO<sub>2</sub> катализатор: синтез, структура и каталитические свойства в избирательном окислении CO // Катализ в промышленности. – 2013. – N. 5. – С. 45–53.
11. Зурыанова, М. М., **Snytnikov, P. V.**, Gulyaev, R.V., Amosov, Yu.I., Boronin, A.I., Sobyenin, V.A. Performance of Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for selective CO methanation in hydrogen-rich gas // Chem. Eng. J. – 2014. – Vol. 238. P. 189–197.
12. Potemkin, D. I., Semitut, E.Y., Shubin, Y.V., Plyusnin, P. E., **Snytnikov, P.V.**, Makotchenko, E. V., Osadchii, D. Y., Svitsitskiy, D. A., Venyaminov, S. A., Korenev, S. V., Sobyenin, V. A. Silica, alumina and ceria supported Au–Cu nanoparticles prepared via the decomposition of [Au(en)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O single-source precursor: Synthesis, characterization and catalytic performance in CO PROX // Catal. Today. – 2014. – Vol. 235. – P. 103–111.
13. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., **Snytnikov, P. V.**, Zyryanova, M. M., Pakharukova, V. P., Simonov, P. A., Sobyenin, V. A. Selective CO methanation in H<sub>2</sub>-rich stream over Ni-, Co- and Fe/CeO<sub>2</sub>: Effect of metal and precursor nature // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40. – N 40. – P. 14058–14063.
14. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., Badmaev, S. D., **Snytnikov, P. V.**, Paukshtis, E. A., Sobyenin, V. A., Parmon, V. N. On the Mechanism of CO and CO<sub>2</sub> Methanation Over Ni/CeO<sub>2</sub> Catalysts // Top. Catal. – 2016. – Vol. 59. – N 15–16. – P. 1424–1430.
15. **Snytnikov, P. V.**, Zyryanova, M. M., Sobyenin, V. A. CO-Cleanup of Hydrogen-Rich Stream for LT PEM FC Feeding: Catalysts and Their Performance in Selective CO Methanation // Top. Catal. – 2016. – Vol. 59. – N 15–16. – P. 1394–1412.
16. Потемкин, Д. И., Сапарбаев, Э. С., Задесенец, А. В., Филатов, Е. Ю., **Снытников, П. В.**, Собянин, В. А. Избирательное окисление CO на биметаллических катализаторах Pt<sub>0,5</sub>M<sub>0,5</sub> (M = Fe, Co, Ni), приготовленных

- из двойных комплексных солей // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17. – N 5. – С. 383–389.
17. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., **Snytnikov, P. V.**, Pakharukova, V. P., Sobyenin, V. A. Preferential Methanation of CO using Halogen-Doped (F, Cl, Br) Ceria-Supported Nickel Catalysts // Energy Technol. – 2017. – Vol. 5. – N 9. – P. 1522–1525.
18. Потемкин, Д. И., Конищева, М. В., Задесенец, А. В., **СНЫТНИКОВ, П. В.**, Филатов, Е. Ю., Коренев, С. В., Собынин, В. А. Биметаллический катализатор  $Pt_{0.5}Co_{0.5}/SiO_2$ : приготовление, структура и свойства в реакции избирательного окисления CO // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – N 4. – С. 499–505.
19. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., **Snytnikov, P. V.**, Stonkus, O. A., Belyaev, V. D., Sobyenin, V. A. The insights into chlorine doping effect on performance of ceria supported nickel catalysts for selective CO methanation // Appl. Catal. B Environ. – 2018. – Vol. 221. – P. 413–421.
20. Пахарукова, В. П., Мороз, Э. М., Потемкин, Д. И., **СНЫТНИКОВ, П. В.** Комплексное рентгенографическое исследование оксидных медноцериевых катализаторов, приготовленных методом Пекини // Журнал структурной химии. – 2019. – Т. 60. – N 9. – С. 1556–1566.
21. Konishcheva, M. V., Potemkin, D. I., **Snytnikov, P. V.**, Sobyenin, V. A. The influence of CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on selective CO methanation over Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub> catalyst: On the way to formic acid derived CO-free hydrogen // Int. J. Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – N 20. – P. 9978–9986.
22. Konishcheva, M. V., **Snytnikov, P. V.**, Rogozhnikov, V. N., Salanov, A. N., Potemkin, D. I., Sobyenin, V. A. Structured Ni(Cl)/CeO<sub>2</sub>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl wire mesh catalyst for selective CO methanation. // Catal. Commun. – 2019. – Vol. 118. – P. 25–29.
23. Badmaev, S. D., Belyaev, V. D., Konishcheva, M. V., Kulikov, A. V., Pechenkin, A. A., Potemkin, D. I., Rogozhnikov, V. N., **Snytnikov, P. V.**,

- Sobyenin, V. A. Catalysts and catalytic processes for the production of hydrogen-rich gas for fuel cell feeding // Chem. Probl. – 2019. – Vol. 17. – N 2. – P. 193–204.
24. Konishcheva, M. V., Svintsitskiy, D. A., Potemkin, D. I., Rogozhnikov, V. N., Sobyenin, V. A., **Snytnikov, P. V.** Catalytic Performance and Characterization of Highly Efficient Composite Ni(Cl<sub>x</sub>)/CeO<sub>2</sub>/η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl Wire Mesh Catalysts for Preferential CO Methanation // ChemistrySelect. – 2020. – Vol. 5. – N 3. – P. 1228–1234.
25. Пат. 2294240 Российская Федерация. Собынин, В. А., **Снытников, П. В.**, Козлов, Д. В., Воронцов, А. В., Корнев, С. В., Губанов, А. И., Юсенко, К. В., Шубин, Ю. В., Венедиктов, А. Б. / Способ приготовления нанесенных полиметаллических катализаторов (варианты), - опубл. 27.02.2007, Бюл. №6. - 44 с.
26. Пат. 2336947 Российская Федерация. Цырульников, П. Г., Шляпин, Д. А., Ведягин, А. А., Шишкина, Т. А., Беляев, В. Д., Семин, Г. Л., **Снытников, П. В.**, Собынин, В. А. / Катализатор очистки водородсодержащей газовой смеси от СО и способ его приготовления. - опубл. 27.10.2008, Бюл. №30. -7 с.
27. Пат. 2323044 Российская Федерация. **Снытников, П. В.**, Семин, Г. Л., Сидякин, М. В., Собынин, В. А. / Катализатор, способ его приготовления и способ очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 27.04.2008, Бюл. № 12. - 6 с.
28. Пат. 2359741 Российская Федерация. **Снытников, П. В.**, Семин, Г. Л., Сидякин, М. В., Собынин, В. А., Кириллов, В. А., Бризицкий, О. Ф., Иванов, И. В., Терентьев, В. Я. / Способ очистки водородсодержащей газовой смеси от оксида углерода (варианты). - опубл. 27.06.2009, Бюл. № 18. - 10 с.

29. Пат. 2377054 Российская Федерация. Мороз, Э.М., Пахарукова, В.П., **Снытников, П.В.**, Стрижак, П. Е., Космамбетова, Г. Р., Гуральский, А. В., Гриценко, В. И. / Катализатор первой стадии для процесса двухстадийной очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода и способ очистки на его основе. - опубл. 27.12.2009, Бюл. №36. - 11 с.
30. Пат. 2381064 Российская Федерация. Потемкин, Д. И., Семин, Г. Л., **Снытников, П. В.**, Собянин, В. А. / Способ приготовления катализатора и способ очистки газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 10.02.2010, Бюл. №4. - 8 с.
31. Пат. 2510620 Российская Федерация. Потемкин, Д. И., **Снытников, П. В.**, Собянин, В. А., Семитут, Е. Ю., Плюснин, П. А., Шубин, Ю. В., Макотченко Е.В., Корнев, С. В. / Способ приготовления биметаллического катализатора окисления. - опубл. 10.04.2014, Бюл. №10. - 8 с.
32. Пат. 2629363 Российская Федерация. Конищева, М. В., Потемкин, Д. И., **Снытников, П. В.**, Собянин, В. А. / Катализатор, способ его приготовления и способ очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода. - опубл. 29.08.2017, Бюл. № 25. - 7 с.

**СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич**

**Каталитическая очистка водородсодержащих смесей  
методами избирательного окисления и метанирования  
монооксида углерода**

Автореф. дисс. на соискание ученой степени доктора химических наук.

Подписано в печать 07.09.2020. Заказ №36.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>