

На правах рукописи



Рубан Наталья Владиславовна

**Исследование риформинга метана, пропана и изооктана  
в синтез-газ на блочных структурированных  
катализаторах Ni-, Ru-, Rh-,  
Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl**

1.4.14 «Кинетика и катализ»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2022

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

Научный руководитель:	кандидат химических наук, Потемкин Дмитрий Игоревич
Официальные оппоненты:	Локтева Екатерина Сергеевна доктор химических наук, доцент Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, профессор кафедры физической химии  Седов Игорь Владимирович кандидат химических наук, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, заведующий химико- технологическим отделом
Ведущая организация:	Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится "30" ноября 2022 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в 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://www.catalysis.ru>

Автореферат разослан "30" сентября 2022 г.

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

Алексей Анатольевич Ведягин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Экологическая ситуация, ухудшающаяся на фоне промышленной революции, сфокусировала внимание научного сообщества на поиске эффективных альтернатив традиционным способам производства электрической энергии на основе сжигания ископаемых топлив. В мире активно развиваются и внедряются альтернативные способы получения энергии: солнечная и ветровая энергетика, геотермальная энергетика, использование биотоплив и т.д. Однако, согласно прогнозам, полный отказ от продуктов нефтегазовой отрасли в энергетике в ближайшее время не планируется. При этом существует устойчивый запрос на модернизацию текущих процессов получения энергии из углеводородов с целью увеличения эффективности использования сырья с одной стороны и снижения влияния на экологию – с другой.

Установки, преобразующие химическую энергию углеводородных топлив в электрическую посредством топливных элементов, обладают рядом преимуществ перед традиционными тепловыми машинами, к которым относят сравнительно высокий КПД и отсутствие вредных выбросов при работе на водородном топливе. Водород является оптимальным топливом для топливных элементов. Недостаточное развитие инфраструктуры для хранения и транспортировки водорода выступает ключевым сдерживающим фактором для развития энергетики на топливных элементах. Преобразование (риформинг) ископаемых топлив в водород непосредственно перед рабочим циклом топливного элемента позволяет с одной стороны решить логистические проблемы, а с другой – обеспечить стабильную работу энергоустановки на оптимальном топливе. Таким образом, разработка технологий риформинга ископаемых топлив в водород является актуальной задачей для развития водородной энергетики.

Производство энергии с помощью топливных элементов является наиболее перспективным для автономных и мобильных станций низкой мощности. В таких условиях процесс получения водорода должен быть с одной стороны высокоэффективным, а с другой – требовать минимального внешнего подвода тепла и реагентов. Классическая схема получения водорода путем парового риформинга углеводородов на никельсодержащих катализаторах не удовлетворяет данным условиям: процесс является эндотермическим, а эффективность катализаторов является сравнительно невысокой. Данная работа представляет собой систематическое исследование свойств структурированных Ni-, Ru-, Rh-, Pt-содержащих катализаторов в процессах риформинга углеводородов в синтез-газ.

**Степень разработанности темы.** Процессы получения водорода из углеводородных топлив стали активно развиваться в 1910-30-х годах, одновременно с открытием процесса Габера-Боша для производства аммиака. На основе научных изысканий, проведённых в указанный период, была разработана классическая технология получения водорода путем парового риформинга природного газа на никельсодержащих катализаторах. Данная технология хорошо изучена и позволяет эффективно получать водород на крупнотоннажных производствах. Ограничения, возникающие при производстве водорода на локальных и мобильных энергетических станциях, существенно влияют на требования, предъявляемые к риформингу. В данных процессах необходимо с одной стороны минимизировать внешний подвод тепла и реагентов, а с другой – обеспечить стабильное и высокоэффективное производство водорода. Разработка высокоэффективных катализаторов и подбор оптимальных условий риформинга углеводородных топлив в синтез-газ является важной задачей, решение которой позволит преодолеть один из существующих технологических барьеров для водородной энергетики.

**Целью работы** является выявление общих закономерностей процессов риформинга газообразных и жидких углеводородов на Ni-, Ru-, Rh-, Pt-содержащих структурированных катализаторах с одинаковым мольным содержанием активного металла.

**Для достижения цели автором были поставлены следующие задачи:**

1. Синтез и исследование физико-химических свойств структурированных Ni-, Ru-, Rh-, Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> катализаторов на структурных блоках из фехралевой сетки;

2. Определение условий проведения процессов парового и паровоздушного риформинга различных углеводородов, в которых, с одной стороны, минимизирован подвод тепла и не образуется углерод, а с другой – состав продуктов реакции подходит для использования энергоустановками на основе топливных элементов;

3. Установление свойств полученных катализаторов в окислительной конверсии метана, пропана и бензина в синтез-газ. Определение влияния состава и структуры катализаторов на их эффективность в риформинге углеводородов. Определение стабильности работы катализаторов.

**Научная новизна работы.** Впервые синтезирована и охарактеризована с помощью физико-химических методов анализа серия структурированных катализаторов Me/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (Me = Rh, Ru, Pt и Ni) с одинаковым мольным содержанием активного металла. Изучены свойства полученных катализаторов в паровой конверсии и паровоздушном риформинге метана. Показана высокая активность и стабильность катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в паровоздушном риформинге метана. Исследованы свойства Rh-, Ru- и Pt-содержащих катализаторов в паровом и паровоздушном риформинге пропана и изооктана. Установлено, что наиболее активным в риформинге C<sub>2+</sub>-углеводородов среди изученных катализаторов является Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl. Впервые установлена взаимосвязь компонентного состава бензина и распределения продуктов его

паровоздушного риформинга на  $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  катализаторе. Получены данные о побочных продуктах, образующихся в результате неполной конверсии компонентов бензина. Показана стабильность свойств  $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  в риформинге коммерческого бензина в течение 50 часов.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** В рамках диссертационного исследования проведено сравнение активностей катализаторов с эквимольным содержанием активного металла в процессах риформинга углеводородных топлив. Полученные сравнительные данные о молярной (атомарной) активности платиновых металлов могут использоваться при выборе каталитических систем для риформинга коммерческих топлив (природного газа, сжиженного углеводородного газа и бензина) наряду с их экономическими характеристиками. Предложенные в работе методики синтеза могут использоваться для приготовления катализаторов с размером частиц платиновых металлов 2-3 нм. Данные о продуктах неполной конверсии топлив (пропана, изооктана и бензина) могут стать теоретической основой для разработки биметаллических каталитических систем, которые перспективны с точки зрения увеличения эффективности, стабильности и экономических характеристик процессов риформинга. Установленные корреляции между концентрацией ароматических соединений в бензине и составом продуктов риформинга имеют особую значимость для проектирования риформеров и определения оптимальных реакционных условий.

**Методология и методы исследования, использовавшиеся в работе.** Методология исследования включала в себя синтез катализаторов, изучение их состава и структуры с помощью физико-химических методов анализа и последующее исследование каталитической активности в процессах риформинга углеводородных топлив. В ходе работы был выполнен синтез структурированных катализаторов с использованием двух синтетических

подходов к нанесению активного металла: сорбционно-гидролитического осаждения и метода пропитки по влагоемкости с последующим восстановлением. Состав и структура полученных катализаторов была исследована методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования активности полученных катализаторов проводились на лабораторной проточной установке. Анализ продуктов риформинга осуществлялся методом газовой хроматографии. Состав коммерческого бензина анализировался методом хроматомасс-спектрометрии. Экспериментальные данные о составе продуктов риформинга сравнивались с данными о составе смесей в состоянии термодинамического равновесия, которые были получены путем математического расчета с помощью современного программного обеспечения.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Схема синтеза Ni-, Ru-, Rh-, Pt-содержащих структурированных катализаторов на блоках из фехральной сетки.
2. Экспериментально и теоретически найденные условия проведения парового и паровоздушного риформинга углеводородов, в которых состав получаемого синтез-газа подходит для питания твердооксидных топливных элементов.
3. Зависимость активности в паровом и паровоздушном риформинге метана, пропана и изооктана от состава структурированных катализаторов.
4. Зависимость активности Rh-содержащего структурированного катализатора в риформинге от состава жидкого углеводородного топлива.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Представленные в диссертационной работе результаты были получены в процессе экспериментальных работ, осуществлявшихся с использованием современных физико-химических методов исследования. Полученные

экспериментальные данные прошли неоднократную проверку на воспроизводимость, а также были сопоставлены с расчётными данными о составах продуктах реакции и результатами работ, представленными в литературе.

Результаты работы были опубликованы в высокорейтинговых журналах (Q1 и Q2), в которых предварительно прошли экспертизу ведущих специалистов в области проведенных исследований. Полученные результаты также были представлены автором научному сообществу в виде устного доклада на пятнадцатом международном симпозиуме по теоретическим и инженерным решениям для водородной энергетики HYPOTHESIS XV (Кейптаун, Южная Африка, 2020, конференция проводилась в on-line формате), стендового доклада на VI Международной школе-конференции по катализу для молодых ученых «Каталитический дизайн: от исследований на молекулярном уровне к практической реализации» (Новосибирск, Россия, 2021) и стендовом докладе на XXIV Международной конференции по химическим реакторам ChemReactor –24 (Милан, Италия, 2021, конференция проводилась в on-line формате).

**Публикации.** По данным диссертационного исследования опубликованы 4 статьи в рецензируемых российских и международных научных изданиях.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем были синтезированы структурированные катализаторы, проведены эксперименты по исследованию свойств полученных катализаторов на проточной каталитической установке, произведены расчеты составов смесей в состоянии термодинамического равновесия. Автор диссертационной работы принимала участие в постановке задач, необходимых для реализации цели работы, обработке и интерпретации данных и написании научных статей. Рубан Н. В. представила результаты исследования на конференциях в виде стендовых и устных докладов.

**Объём и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 133 страницах и содержит введение, 4 главы, заключение, выводы и список

литературы. В работе представлено 45 рисунков и 14 таблиц. Список цитируемой литературы состоит из 204 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационного исследования и значимость полученных результатов, показана степень разработанности темы исследования и научная новизна работы, сформулирована цель и поставлены задачи работы, указаны методы исследования, использовавшиеся в работе, обозначены положения, выносимые на защиту, личный вклад автора, апробация работы и описана структура диссертации.

В **Главе I** представлен обзор современных научных исследований, посвященных риформингу углеводородов в синтез-газ. В обзоре рассмотрены основные способы конверсии углеводородов в синтез-газ, отмечены их технологические проблемы и обозначены перспективы для выбранного направления исследования. Преимущественно литературный обзор сфокусирован на корреляциях между составом, структурой и способом приготовления катализаторов и их активностью и стабильностью в процессах парового и паровоздушного риформинга углеводородов в синтез-газ. На основании проведенного анализа литературы было выбрано направление для проведенных научных изысканий и поставлены задачи исследования.

В **Главе II** описаны использованные в работе экспериментальные методики: синтез катализаторов, устройство установки для каталитических испытаний, физико-химические методы, использовавшиеся для установления состава и структуры катализаторов.

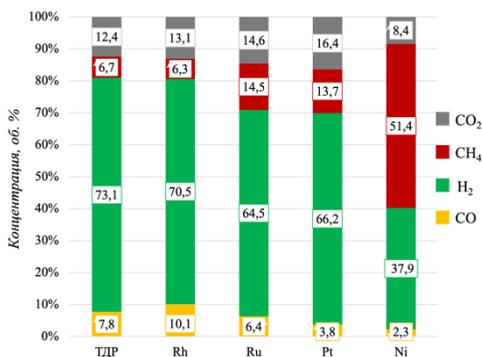
В рамках диссертационной работы были приготовлены и исследованы четыре структурированных катализатора  $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  ( $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Ru}, \text{Rh}$  и  $\text{Pt}$ ) с эквимольным содержанием активного металла и биметаллический катализатор  $\text{Rh-Ni-MgO}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ . Для синтеза структурированных носителей  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$

использовалась 3-х стадийная схема, включающая обжиг цилиндрического блока из фехральной сетки и последовательное нанесение слоев  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и смешанного оксида церия и циркония ( $\text{Ce} : \text{Zr} = 3 : 1$ ). Приготовление Rh- и Pt-содержащих катализаторов осуществлялось методом сорбционно-гидролитического осаждения, в результате которого на поверхность носителя осаждался гидроксид активного металла. Для восстановления родия и платины катализаторы подвергались нагреву в потоке водорода и азота. Катализаторы на основе Ni и Ru готовились методом пропитки по влагеомкости с последующим восстановлением активного металла.

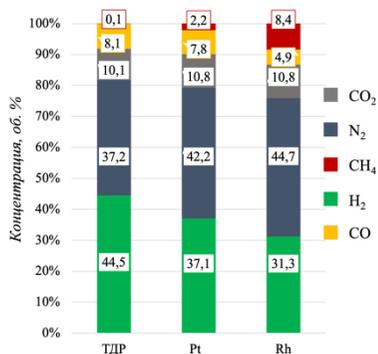
В первой части **Главы III** обсуждаются оптимальные условия для проведения риформинга углеводородов в синтез-газ. На основании термодинамических расчетов осуществляется подбор условий для проведения парового и паровоздушного риформинга метана, в которых при высоком содержании водорода в составе получаемого синтез-газа минимизирован подвод воды и не образуется углерод.

В результате испытаний структурированных катализаторов в подобранных условиях установлено, что наиболее активным в паровом риформинге метана является катализатор  $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ . Показано, что Ni-содержащий катализатор является малоактивным в исследованных условиях. Катализаторы на основе Ru и Pt проявляли сопоставимую и достаточно высокую активность в паровом риформинге метана, однако состав получаемого синтез-газа не подходит для питания топливных элементов. Результаты исследования парового риформинга метана на структурированных катализаторах представлены на Рис. 1.

Согласно полученным данным, активность Pt-содержащего катализатора в паровоздушном риформинге метана превосходит активность катализатора на основе Rh (Рис. 2). Стабильность свойств катализатора  $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  была подтверждена в эксперименте по паровоздушному риформингу метана общей длительностью 50 часов.



**Рис. 1.** Составы продуктов парового риформинга метана (об. %): (ТДР) – в состоянии термодинамического равновесия, (Rh), (Ru), (Pt), (Ni) – на катализаторе, содержащем соответствующий металл (GHSV = 10 000 час<sup>-1</sup>, T = 600 °C).

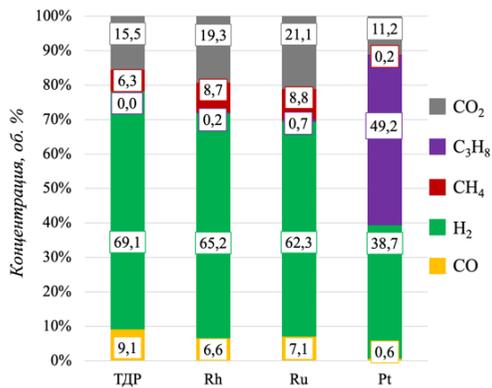


**Рис. 2.** Составы продуктов паровоздушного риформинга метана (об. %): (ТДР) – в состоянии термодинамического равновесия, (Rh), (Pt) – на соответствующем катализаторе (GHSV = 30 000 час<sup>-1</sup>, T = 700 °C).

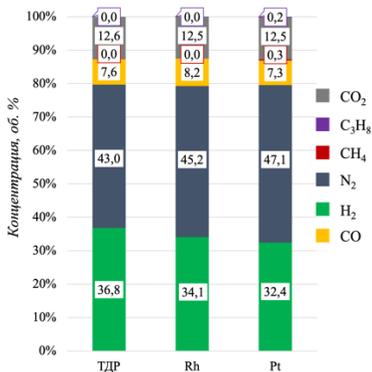
Показано, что при переходе от метана к пропану корреляции между составом и активностью катализатора в риформинге изменяются. В частности, показаны высокие и сопоставимые активности Rh- и Ru-содержащих катализаторов в паровом риформинге пропана. Катализатор на основе Pt в данном процессе малоактивен (Рис. 3.). По результатам исследований паровоздушного риформинга пропана установлено, что при высоких скоростях потока реагентов активность катализатора на основе Rh превосходит активность катализатора на основе Pt (Рис. 4.).

В заключении Главы приводятся данные исследования состава и структуры катализаторов физико-химическими методами. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что предложенные методы позволяют получать катализаторы с равномерно распределенными по поверхности носителя частицами активных металлов размером 2-3 нм. В качестве примера на Рис. 5 представлено ПЭМ-изображение (Рис 5. а), распределение частиц по размерам (Рис 5. б) для Pt-содержащего

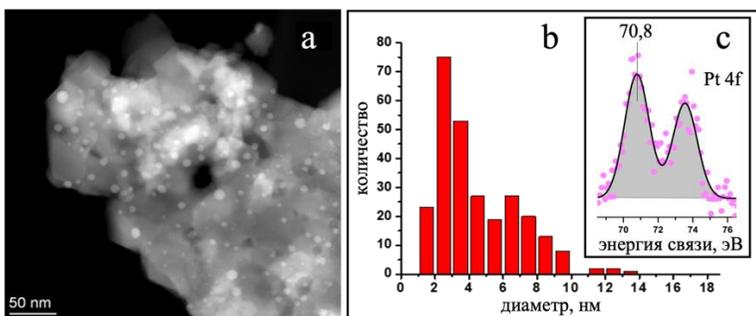
катализатора после испытаний в паровоздушном риформинга метана. Методом РФЭС показано, что Pt на поверхности катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl находится в состоянии Pt<sup>0</sup> (Рис. 5с).



**Рис. 3.** Составы продуктов парового риформинга пропана (об. %): (ТДР) – в состоянии термодинамического равновесия, (Rh), (Ru), (Pt) – на катализаторе, содержащем соответствующий металл (GHSV = 8 300 час<sup>-1</sup>, T = 600 °C).



**Рис. 4.** Составы продуктов паровоздушного риформинга пропана (об. %) в состоянии термодинамического равновесия (ТДР) и на (Rh) Rh- и (Pt) Pt-содержащих катализаторах (GHSV = 25 600 час<sup>-1</sup>, T = 700 °C).



**Рис. 5.** ПЭМ-снимок (а), распределение частиц по размерам (б) и РФЭ-спектр Pt 4f (с), полученные для Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl после паровоздушного риформинга метана.

В **Главе IV** представлены результаты исследования паровоздушного риформинга смесей углеводородов, моделирующих бензин, и коммерческого бензина марки АИ-92. Составы модельных смесей углеводородов были разработаны на основе результатов масс-спектрометрического анализа бензина марки АИ-92 (производитель – ПАО «Газпромнефть»). В качестве алифатического компонента смесей был выбран изооктан. Для изучения влияния содержания ароматических компонентов в составе топлива на продукты его риформинга к изооктану добавляли о-ксилол и нафталин.

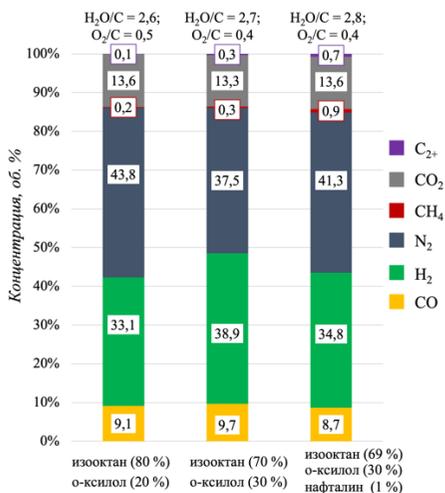
На первом этапе исследования катализаторы были испытаны в паровоздушном риформинге изооктана. Для испытаний были выбраны структурированные катализаторы Rh- и Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl и биметаллический катализатор Rh-Ni-MgO/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl. Установлено, что катализаторы, содержащие родий, проявляют высокую активность в паровоздушном риформинге изооктана. Показано снижение активности катализатора Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в паровоздушном риформинге углеводородов при переходе от метана к изооктану, которое выражается в наличии продуктов неполной конверсии в составе получаемого синтез-газа.

В результате исследований паровоздушного риформинга смеси изооктана и о-ксилола (80 и 20 масс. %) установлено, что катализатор Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl позволяет проводить риформинг топлива в синтез-газ с составом, близким к равновесному, без образования отложений углерода на поверхности катализатора. В риформинге упомянутой смеси углеводородов на биметаллическом катализаторе Rh-Ni-MgO/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl наблюдалось интенсивное образование углерода. Зауглероживание катализатора объясняется как составом, так и структурными особенностями катализатора. Во-первых, биметаллический катализатор содержит ~1 масс. % никеля, который способен растворять углерод с последующим образованием карбидов. Вторым фактором,

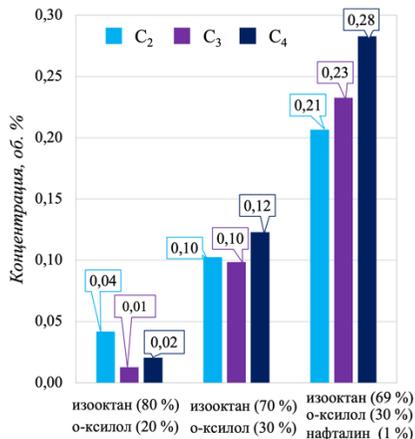
объясняющим образование углерода на поверхности катализатора, вероятно является наличие слоя MgO, препятствующего окислению углерода на смешанном оксиде церия и циркония.

Показано, что увеличение концентрации о-ксилола в смеси с изооктаном до 30 масс. % ведет к незначительному снижению активности Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в риформинге топлива, выражающемся в увеличении концентрации продуктов неполной конверсии (C<sub>2+</sub>-углеводородов) в составе получаемого синтез-газа. Установлено, что наличие диароматических компонентов в составе модельной смеси (69 масс. % изооктана, 30 масс. % изооктана и 1 масс. % нафталина) также ассоциировано с повышением концентрации продуктов неполной конверсии в составе продуктов риформинга (Рис. 6). При переходе от двухкомпонентной смеси изооктана с о-ксилолом к трехкомпонентной смеси, содержащей нафталин, увеличивается не только общая концентрация C<sub>2+</sub>-углеводородов, но и изменяется распределение продуктов неполной конверсии – основным компонентом выступают C<sub>4</sub>-углеводороды (Рис. 7). С помощью методов температурно-программируемого окисления и просвечивающей электронной микроскопии показано, что катализатор Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl позволяет проводить риформинг модельных смесей, избегая проблему зауглероживания катализатора.

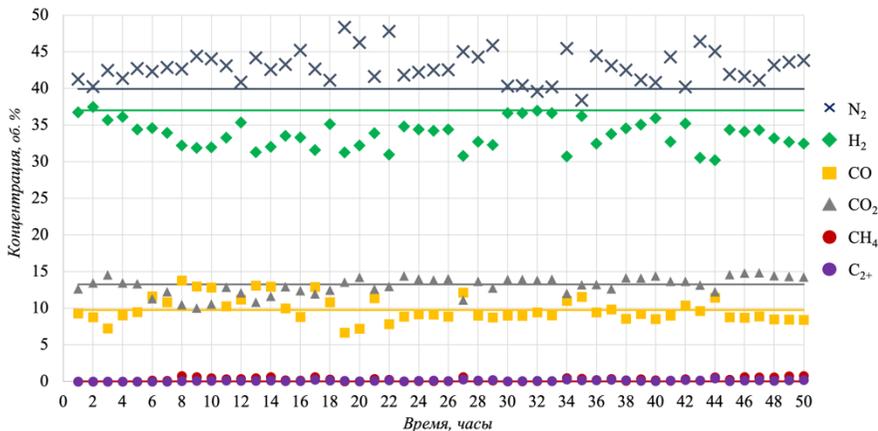
Стабильность свойств Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl была продемонстрирована в риформинге коммерческого топлива марки АИ-92. В 50-часовом риформинге бензина АИ-92 не наблюдалось снижения активности и зауглероживания катализатора Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl (Рис. 8). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что Rh на поверхности катализатора после исследования стабильности находится в окисленном состоянии Rh<sup>3+</sup>. Данный факт свидетельствует о возможности взаимных переходов Rh<sup>0</sup> ⇌ Rh<sup>3+</sup> во время реакции и является одной из причин высокой активности и стабильности катализатора.



**Рис. 6.** Составы продуктов паровоздушного риформинга смесей углеводородов (об. %), моделирующих бензин (GHSV = 10 000 час<sup>-1</sup>, T = 750 °C).



**Рис. 7.** Распределение продуктов неполной конверсии (об. %) в составе продуктов риформинга модельных смесей (GHSV = 10 000 час<sup>-1</sup>, T = 750 °C).



**Рис. 8.** Составы продуктов паровоздушного риформинга бензина АИ-92 на Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl при T = 750 °C и GHSV = 10 000 час<sup>-1</sup> (линии – равновесные концентрации, точки – экспериментальные данные).

В заключении четвертой Главы анализируются результаты диссертационной работы. Представлена таблица с составами риформатов, получаемых в результате риформинга метана, пропана, изооктана и коммерческого бензина на структурированных Rh-, Ru- и Pt-содержащих катализаторах (Табл. 1). Составы полученных риформатов сравниваются с усредненными требованиями к составу топлива для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). В результате сравнительного анализа сделан вывод о возможности применения катализатора  $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  для паровоздушного риформинга метана и пропана с целью питания топливных элементов,  $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  – для паровоздушного риформинга пропана и бензина.

Табл. 1 Составы риформатов, получаемых на Rh-, Ru- и  $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$  катализаторах

Процесс	Катализатор	Содержание в сухом риформате, об. %			
		[H <sub>2</sub> ]	[CO]	[CH <sub>4</sub> ]	[C <sub>2+</sub> ]
ПР* CH <sub>4</sub> 10 000 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	70,5	10,1	6,3	-
	Ru/CZA/FCA	64,5	6,4	14,5	-
	Pt/CZA/FCA	66,2	3,8	13,7	-
ПВР** CH <sub>4</sub> 20 000 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	40,4	6,5	3,7	-
	Pt/CZA/FCA	41,9	7,4	0,7	-
ПР C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 8 300 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	65,2	6,6	8,7	0,2
	Ru/CZA/FCA	62,3	7,1	8,9	0,7
ПР C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 16 700 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	65,2	4,8	7,3	1,8
	Ru/CZA/FCA	59,5	4,9	11,1	3,1
ПВР C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> 25 700 час <sup>-1</sup>	Pt/CZA/FCA	32,4	7,3	0,3	0,3
ПВР C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Rh/CZA/FCA	34,1	8,2	0,1	-

25 700 час <sup>-1</sup>					
ПВР C <sub>3</sub> H <sub>18</sub> 10 000 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	33,3	6,8	0,2	0,3
	Rh-Ni-MgO/CZA/FCA	34,1	9,6	0,1	0,1
	Pt/CZA/FCA	30,9	6,4	0,7	1,3
ПВР АИ-92 10 000 час <sup>-1</sup>	Rh/CZA/FCA	34,0	9,8	0,3	0,12

## ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности процессов риформинга метана, пропана и изооктана в синтез-газ на блочных структурированных катализаторах Ni-, Ru-, Rh-, Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl с одинаковым мольным содержанием активного металла. Показано, что катализаторы на основе платиновых металлов обладают высокой активностью в паровой и паровоздушной конверсии углеводородов в синтез-газ. Определены реакционные условия, позволяющие получать синтез-газ с высоким содержанием водорода и избегать образования углеродных отложений на поверхности катализатора.

2. Синтезированы и охарактеризованы с помощью физико-химических методов структурированные катализаторы Ni-, Ru-, Rh-, Pt-содержащие катализаторы. Установлено, что предлагаемые синтетические подходы позволяют получать катализаторы с одинаковой структурой носителя и размерами частиц платиновых металлов 2-3 нм. Исследование физико-химических свойств катализаторов после проведения высокотемпературного риформинга метана показало, что фазовый состав носителя остается неизменным и не наблюдается существенной агрегации частиц Pt, Rh и Ru.

3. Установлено, что среди исследованных катализаторов наиболее активным в паровой конверсии метана и пропана является катализатор на основе Rh. Наибольшую активность в паровоздушном риформинге метана продемонстрировал Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl. Pt-содержащий катализатор показал стабильную работу в течение 50 часов в паровоздушном риформинге

метана при мольных отношениях  $H_2O/C = 2,5$ ,  $O_2/C = 0,5$ , скорости потока  $20\ 000\ \text{ч}^{-1}$  и температуре  $700\ ^\circ\text{C}$ . Получаемый в результате риформинга сухой синтез-газ содержал 38 об. %  $H_2$ , 40 об. %  $N_2$ , 8,0 об. %  $CO$ , 3,5 об. %  $CH_4$ , 10 об. %  $CO_2$  и удовлетворял требованиям, предъявляемым к топливу для твердооксидных топливных элементов.

4. Показана высокая активность Rh-содержащих структурированных катализаторов в паровоздушном риформинге изооктана. Систематически изучено влияние содержания ароматических компонентов в составе смесей с изооктаном на состав продуктов их паровоздушного риформинга на Rh-содержащих катализаторах. Установлено, что на наиболее активном в процессе паровоздушного риформинга изооктана катализаторе Rh-Ni-MgO/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в риформинге смеси изооктана с ортоксилолом образуются углеродные отложения. Показано, что на катализаторе Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl паровоздушный риформинг смесей изооктана с ароматическими соединениями в газовые смеси с высоким содержанием водорода протекает без образования углеродных отложений. Установлено, что повышение концентрации ароматических соединений ведет к увеличению общей концентрации углеводородов в риформате, а также перераспределению соотношения C<sub>2+</sub>-углеводородов в сторону увеличения концентрации более тяжелых компонентов. Подтверждена стабильная работа катализатора Rh/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl в паровоздушном риформинге бензина АИ-92 в течение не менее 50 ч при мольных отношениях  $H_2O/C = 2,6$ ,  $O_2/C = 0,5$ , скорости потока  $10\ 000\ \text{ч}^{-1}$  и температуре  $750\ ^\circ\text{C}$ . Получаемый сухой синтез-газ содержал 34 об.%  $H_2$ , 43 об.%  $N_2$ , 9,8 об.%  $CO$ , 13 об.%  $CO_2$  и соответствовал требованиям, предъявляемым к топливу для твердооксидных топливных элементов.

**СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ,  
ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. N. V. Ruban, D. I. Potemkin, V. N. Rogozhnikov, K. I. Shefer, P. V. Snytnikov, V. A. Sobyenin. Rh- and Rh–Ni–MgO-based structured catalysts for on-board syngas production via gasoline processing. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2021. V. 46. N. 72. P. 35840–35852.
2. Потемкин Д. И., Снытников П. В., Бадмаев С. Д., Усков С. И., Горлова А. М., Рогожников В. Н., Печенкин А. А., Куликов А. В., Шилов В. А., Рубан Н. В., Беляев В. Д., Собянин В. А. Дизайн каталитических полифункциональных наноматериалов для процессов получения водорода. **Российские нанотехнологии**. 2020. Т.15. №3. С.316-322.
3. D. I. Potemkin, V. N. Rogozhnikov, N. V. Ruban, V. A. Shilov, P. A. Simonov, M. V. Shashkov, V. A. Sobyenin, P. V. Snytnikov. Comparative study of gasoline, diesel and biodiesel autothermal reforming over Rh-based FeCrAl-supported composite catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2020. V. 45. N. 49. P. 26197–26205.
4. Shoynkhorova T. B., Rogozhnikov V. N., Ruban N. V., Shilov V.A., Potemkin D. I., Simonov P. A., Belyaev V. D., Snytnikov P. V., Sobyenin V. A. Composite Rh/Zr<sub>0.25</sub>Ce<sub>0.75</sub>O<sub>2-δ</sub>-η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAlloy Wire Mesh Honeycomb Module for Natural Gas, LPG and Diesel Catalytic Conversion to Syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019. V. 44. N. 20. P. 9941-9948.

## **Благодарности**

Автор работы выражает благодарность научному руководителю к. х. н. Д. И. Потемкину за грамотное и корректное руководство, терпение и неоценимую помощь в подготовке текстов статей и диссертационной работы.

Рубан Н. В. благодарит сотрудников Отдела гетерогенного катализа за всестороннюю помощь в реализации работы и выражает особую признательность к. х. н. В. Н. Рогожникову, д. х. н. П. В. Снытникову и к. х. н. С. Д. Бадмаеву.

Автор благодарит сотрудников ИК СО РАН к. х. н. В. П. Пахарукову, к. х. н. К. И. Шефер, к. ф.-м. н. Е. Ю. Герасимова, к. х. н. А. Н. Саланова и к. х. н. Д. А. Свинцицкого за проведенные физико-химические исследования катализаторов.

Диссертационная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90162 «Три-риформинг углеводородных топлив: дизайн катализатора и физико-химические основы энергоэффективного способа получения синтез-газа») и Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2020-781).

**РУБАН Наталья Владиславовна**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ РИФОРМИНГА МЕТАНА, ПРОПАНА И ИЗООКТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА БЛОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ni-, Ru-, Rh-, Pt/Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeCrAl.**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 23.09.2022. Заказ № 63. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.  
Тираж 100 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5