

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа
им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Шилов Владислав Александрович

Синтез и исследование блочных структурированных Rh- и Pt-
содержащих катализаторов конверсии дизельного топлива в синтез-газ
для питания топливных элементов

1.4.14 «Кинетика и катализ»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Снытников Павел Валерьевич

Новосибирск – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы.....	12
1.1 Дизельное топливо	12
1.2 Процессы конверсии углеводородов в синтез-газ	13
1.3 Дезактивация катализатора	18
1.4 Катализаторы конверсии жидких углеводородов в синтез-газ.....	22
1.5 Заключение по обзору литературы.....	37
Глава 2. Экспериментальная часть	41
2.1 Приготовление катализаторов	41
2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов	44
2.3 Методика проведения каталитических испытаний структурированных катализаторов. ...	46
2.4 Качественный и количественный анализ основных и побочных продуктов в газовой фазе	49
2.5 Качественный и количественный анализ дизельного топлива и маслянистого остатка после реакции	50
Глава 3. Исследование физико-химических и каталитических свойств структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$	52
3.1 Исследование физико-химических свойств структурированного катализатора Rh/CZ/FCA	52
3.2 Исследование свойств свежеприготовленного катализатора Rh/CZ/FCA в паровоздушной конверсии гексадекана и дизельного топлива.....	54
3.3 Исследование особенностей протекания реакции паровой и паровоздушной конверсии гексадекана на Rh/CZ/FCA	59
3.4. Исследование влияния ароматических соединений в процессах паровой и паровоздушной конверсии углеводородов.....	69
3.5 Заключение к Главе 3.....	77
Глава 4. Исследование дезактивации структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$	79

4.1 Изучение протекания процессов отложения углерода на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе паровоздушной конверсии дизельного топлива.	79
4.2 Изучение протекания процессов отложения серы на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе паровоздушной и паровой конверсии дизельного топлива	84
4.3 Заключение к Главе 4.....	93
Глава 5. Модификация состава и структуры катализатора Rh/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O _{2-δ} -Θ-Al ₂ O ₃ /FeCrAl для повышения активности и стабильности в условиях конверсии дизельного топлива	94
5.1 Модификация методики нанесения смешанного оксида Ce _{0,75} Zr _{0,25} O _{2-δ} на фехралевую подложку с целью улучшения контроля структурных и текстурных характеристик покрытия	94
5.2 Исследование влияния добавок Pt на активность и стабильность катализатора Rh/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O _{2-δ} -Θ-Al ₂ O ₃ /FeCrAl.....	101
5.3 Исследование влияния добавок редкоземельных элементов (Gd, La, Pr) на активность и стабильность катализатора Rh/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O _{2-δ} -Θ-Al ₂ O ₃ /FeCrAl.....	104
5.4 Заключение к Главе 5.....	109
Глава 6. Создание и испытание макета топливного процессора	110
6.1 Испытания макета топливного процессора	110
6.2 Верификация математической модели паровоздушной конверсии дизельного топлива .	113
6.3 Заключение к Главе 6.....	116
Выводы	117
Список сокращений	119
Список работ, опубликованных по теме диссертации	120
Благодарности.....	121
Список литературы	122
Приложение А - Математическое моделирование паровоздушной конверсии дизельного топлива	134

Введение

Переход от использования ископаемых энергетических ресурсов к возобновляемым источникам энергии является долгосрочным и сложным процессом, обусловленным необходимостью устойчивого функционирования существующей энергетической инфраструктуры и высокой степенью зависимости различных секторов экономики от нефтепродуктов. Его основная цель заключается в снижении антропогенного воздействия на окружающую среду и уменьшение выбросов парниковых газов.

Как правило, преобразование химической энергии, содержащейся в молекулах углеводородов, в электрическую энергию осуществляется с использованием тепловых машин. Тепловые машины, используемые в энергетических установках небольшой мощности, обладают рядом недостатков, основными из которых являются низкий коэффициент полезного действия (КПД) и негативное воздействие на окружающую среду в виде выбросов значительных объемов оксидов углерода и азота в процессе их функционирования.

В последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе топливных элементов, работающих на водороде или водородсодержащем газе. Подобные генераторы являются более эффективными и экологичными по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивают бесшумную работу и длительный срок эксплуатации. На текущий момент применение электрохимических генераторов ограничивается недостаточно развитой инфраструктурой водородных заправочных станций. Существующие логистические решения для хранения и транспортировки водородного топлива пока не соответствуют потребностям мегаполисов, и остаются неудовлетворительными для регионов, находящихся вдали от крупных городов [1].

На начальном этапе перехода к топливным элементам предлагается использовать жидкие топлива для производства водорода непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе. Наиболее подходящим носителем водорода является дизельное топливо (ДТ), характеризующееся высокой энергетической плотностью, развитой инфраструктурой и отлаженной логистикой. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством – топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов водородсодержащий газ [2].

Важно отметить, что наиболее перспективным считается использование установок, работающих на основе топливных элементов, в мобильных и автономных системах. Эти требования предполагают миниатюризацию топливного процессора, сокращение объема необходимых реагентов и минимизацию поступления энергии извне для запуска и стационарной работы энергоустановки. В данном контексте оптимальным является процесс

паровоздушной конверсии дизельного топлива, так как этот способ позволяет уменьшить потребление и, соответственно, исходный запас воды по сравнению с паровой конверсией и позволяет контролировать тепловой эффект протекающего процесса. Работающие на дизеле энергоустановки могут в дальнейшем использоваться в различных областях применения в качестве источника электроэнергии. Статистика показывает, что дизельные грузовики и корабли являются основным средством дальних перевозок [2–4]. Однако их эксплуатация сопровождается значительными выбросами вредных веществ (CH_x , CO и NO_x). В последнее время наблюдается рост годового производства и регистрации крупной дизельной техники, что влечет за собой увеличение соответствующих выбросов [5]. Это делает неизбежным поиск новых эффективных и экологически безопасных технологий.

Вспомогательные энергоустановки на основе топливных элементов (ВЭУ) считаются перспективной технологией для генерации электроэнергии на борту грузовых транспортных средств [1,6]. Эта технология может заменить работу двигателя внутреннего сгорания на холостом ходу во время длительных остановок (особенно актуально для рефрижераторов), тем самым позволяя избежать вредных выбросов и износа двигателя. Так, вспомогательная энергоустановка на основе топливных элементов производит электроэнергию с эффективностью на 50-60% выше, чем дизельный электрогенератор.

Однако потенциал применения этой технологии не ограничивается только транспортным сектором. Возможность использования дизельных топливных процессоров в генераторах электроэнергии открывает пути к созданию мобильных и стационарных энергоустановок, что особенно важно для удаленных регионов, таких как Арктика, где дизельное топливо часто является единственно доступным энергоносителем, а его завоз осуществляется в узкий промежуток времени. В таких условиях, где традиционные методы энергоснабжения ограничены или недоступны, разработка надежных и эффективных дизельных ЭХГ может обеспечить значительные преимущества, включая сокращение вредных выбросов и повышение энергоэффективности.

Степень разработанности темы исследования

Процесс паровой конверсии нефти, применяемый с 60-х годов прошлого века в нефтехимической промышленности и в производстве аммиака с целью получения синтез-газа и водорода лежит в основе разрабатываемых процессов конверсии жидких углеводородных топлив в синтез-газ: бензина, авиатоплива и дизельного топлива [3].

В отличие от монотоплив (метанол, диметиловый эфир, этанол и др.), также рассматриваемых в качестве перспективного сырья для получения водорода (водородсодержащего газа), дизельное топливо представляет собой сложную смесь различных органических соединений, в основном насыщенных и ароматических углеводородов [3]. Это

представляет существенную сложность как в изучении процесса конверсии ДТ, так и в последующем сравнении результатов, получаемых различными группами исследователей. Причем состав топлива может очень сильно разниться в зависимости от исходного нефтяного сырья, специфики проведения процессов на нефтеперерабатывающих заводах, а также от индивидуальных особенностей производства (в том числе и сезонного).

При проведении лабораторных исследований в основном используются гранулированные и порошковые катализаторы на основе Ni- [7–18], Rh- [6,19–29], Pt- [11,23,28–31] и Pd- [23,30,32,33]. Эксперименты проводятся на модельных смесях (преимущественно алканах C₁₂–C₁₆), позволяющих имитировать основные свойства дизельного топлива. Отчасти это упрощает проведение экспериментов, позволяет изучить влияние основных углеводородных компонентов на протекание реакции конверсии и дает возможность проводить сравнение активности катализаторов [9,25,33–39]. Сравнительный анализ опубликованных данных указывает на то, что добиться полной конверсии реального дизельного топлива (содержащего ароматику, циклоалканы, диароматику, полиароматику и серосодержащие соединения) крайне сложная задача.

В условиях реакции паровоздушной конверсии (ПВК) ДТ должна обеспечиваться высокая теплопроводность слоя катализатора для передачи тепла из лобовой зоны (где преимущественно протекают процессы полного окисления с экзотермическим эффектом), в хвостовую зону (где превалируют эндотермические реакции паро- и углекислотной конверсии углеводородов). Исследования показывают, что недостаток тепла в хвостовой зоне катализатора играет ключевую роль в снижении конверсии топлива, приводя к высокому остаточному содержанию исходных углеводородов и промежуточных продуктов реакции. Решением этой проблемы может стать использование в качестве подложки структурированного носителя с высокой теплопроводностью. Стоит отметить, что только несколько исследовательских групп получили значимые результаты в области нанесения катализатора на структурированный носитель [2,20,24,40,41]. Использованные в литературе подходы по разработке структурированных катализаторов паровоздушной конверсии жидких углеводородов в основном базировались на опыте создания каталитических нейтрализаторов автомобильных выхлопов. В качестве основы использовались блоки из кордиерита, на который наносили активный каталитический слой.

Согласно литературным данным, большинство катализаторов, используемых в окислительной конверсии дизеля, в качестве активного металла содержат Rh или Rh-содержащие сплавы, например, такие как RhPt. Было показано, что эти системы превосходят по активности, селективности и стабильности другие катализаторы [28]. Однако Rh крайне дорогой металл и основная задача, связанная с разработкой Rh-содержащих катализаторов, заключается в уменьшении их стоимости (минимизируя содержание металла) без потери активности и

селективности, путем нахождения активных промоторов и носителей, которые будут активно участвовать в конверсии дизеля, улучшая основные характеристики целевой реакции.

К настоящему времени можно выделить небольшое количество работ, в которых представлены результаты по разработке и исследованию различных конструкций топливных процессоров для проведения каталитической окислительной конверсии жидких углеводородов. В основном эти устройства отличаются способом и последовательностью подачи реагентов, конструкцией камеры смешения и завихрителей потоков, немаловажную роль также играет материал конструкции реактора [5,40–43].

Таким образом, трудности в создании катализатора конверсии дизельного топлива связаны с многокомпонентностью дизельного топлива, состоящего из нескольких сотен индивидуальных веществ, относящихся к разным классам органических соединений, имеющих различную реакционную способность. Сложность проведения конверсии также заключается в достаточно узком интервале температур и реакционных условий, при которых можно если не исключить, то, по крайней мере, минимизировать протекание процессов зауглероживания катализатора, приводящих к снижению его активности. Деградационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента в условиях довольно высоких температур (650–900 °C), отравления каталитическими ядами, в первую очередь, серой, содержащейся в дизельном топливе от нескольких ppm (марки, соответствующей экологическому классу К-5) до нескольких сотен, а иногда и тысяч ppm (войсковые сорта, судовой дизель). Ограниченное количество исследований, проведенных с использованием реальных дизельных смесей, фокус на катализаторах в порошковой и гранулированной форме, а также отсутствие коммерческого катализатора и топливного процессора реального дизельного топлива указывают на необходимость исследований и разработок в этой области.

Целью работы является разработка структурированных Rh- и Pt- содержащих катализаторов и их исследование в окислительной конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания твёрдооксидных топливных элементов.

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

1. Синтез и исследование физико-химических свойств структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$;
2. Изучение каталитических свойств Rh-содержащего катализатора в ходе конверсии дизельного топлива. Определение групп органических соединений, с наибольшим трудом подвергающихся каталитической конверсии;
3. Изучение протекания процессов отложения углерода и серы на поверхности катализатора, их химического состояния и преимущественной локализации в структуре катализатора;

4. Модификация методики нанесения носителя $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ для улучшения текстурных характеристик;
5. Исследование влияния добавок Pt и редкоземельных элементов (Gd, La, Pr) на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора для уменьшения содержания дорогостоящего родия;
6. Проведение ресурсных испытаний катализатора и создание макета топливного процессора дизельного топлива в синтез-газ для питания энергоустановок на базе твердооксидных топливных элементов.

Научная новизна работы

1. Синтезированы и с помощью физико-химических методов охарактеризованы серия структурированных катализаторов $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$) нового типа “наночастицы металла/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка из сплава FeCrAl”.
2. Для изучения процессов, протекающих в ходе паровой и паровоздушной конверсии н-гексадекана, синтезированы каталитические блоки разной длины, исследованы зависимости образования побочных продуктов от реакционных условий и времени контакта и предложена схема протекания паровоздушной конверсии н-гексадекана.
3. Проведены исследования структурированных катализаторов $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$) в паровой конверсии и паровоздушной конверсии дизельного топлива и его модельных смесях. Изучена реакционная способность алифатических, моноароматических, ди- и полиароматических соединений, определены основные факторы, способствующие зауглероживанию катализатора.
4. При помощи физико-химических методов детально изучены процессы отложения углерода и серы на поверхности структурированного катализатора, образующиеся в ходе конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Определена их преимущественная локализация и предложены способы для регенерации катализатора.
5. Адаптирована методика соосаждения для получения смешанных оксидов церия циркония и гадолиния на структурированном носителе. Показано, что этот метод позволяет получать большее количество смешанной фазы церий-циркониевого оксида, допированного гадолинием, к тому же, она более дисперсная, чем при нанесении методом пропитки по влагоемкости.

Теоретическая и практическая значимость работы

Разработка способа нанесения каталитического покрытия на структурированный носитель из сетки сплава FeCrAl позволило получить новые как прикладные, так и

фундаментальные знания. Предложенные в работе методики синтеза позволяют получать воспроизводимый состав катализатора с размером частиц активного компонента 1-3 нм.

Детальное изучение процессов конверсии дизельного топлива позволило определить реакционную способность основных типов органических соединений, входящих в его состав. На основе экспериментальных данных была предложена схема паровоздушной конверсии дизельного топлива на структурированных катализаторах. С использованием физико-химических методов изучено влияние реакционных условий на состояние активного компонента, на протекание процессов отложений углерода и серы, определен их состав, морфология и локализация в структуре катализатора. Был изучен процесс удаления кислородом и водяным паром отложений углерода и серы, образовавшихся на поверхности катализатора в ходе реакции. Предложены способы регенерации структурированного катализатора и исследованы основные каталитические характеристики после проведения таких обработок. По результатам ресурсных испытаний на протяжении 200 часов предложены условия проведения паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива, препятствующие дезактивации катализатора. Приготовлен и испытан структурированный катализатор, способный обеспечивать получение синтез-газа для энергоустановки на основе твердооксидных топливных элементов мощностью 1 кВт.

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 конверсии углеводородных топлив.

Приготовление структурированного катализатора состояло из нанесения на блок из FeCrAl сетки покрытия Al_2O_3 модифицированным методом Байера с последующим нанесением слоя $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}$ методом пропитки или соосаждения с последующей термической обработкой, после чего родий или платину наносили методом сорбционно-гидролитического осаждения. Приготовленные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, элементного анализа, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для проведения анализа реагентов и продуктов реакции в газовой и жидкой фазах использовали метод газовой хроматографии, газовой хроматомасс-спектрометрии. Для определения равновесного состава продуктов реакции проводили термодинамические расчеты методом минимизации энергии Гиббса без учета побочных реакций. Образование углерода на поверхности катализаторов контролировали методом термопрограммируемого окисления.

Положения, выносимые на защиту

1. Методика синтеза $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ структурированного катализатора на основе фехралевой подложки.

2. Основные закономерности протекания паровой и паровоздушной конверсии дизельного топлива и модельных смесей жидких углеводородов на структурированных Rh-и Pt-содержащих катализаторах.

3. Влияние модифицирующих добавок редкоземельных элементов Gd, La, и Pr на каталитические свойства структурированного Rh-содержащего катализатора.

4. Структурированный Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,20}Gd_{0,05}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl катализатор и его каталитические свойства при работе в составе топливного процессора получения синтез-газа из дизельного топлива для питания твердооксидных топливных элементов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением комплекса общепринятых каталитических и физико-химических методов и подходов исследования свойств катализаторов. Экспериментальные результаты были неоднократно проверены на воспроизводимость, сопоставлены как с расчётными данными о продуктах реакции, так и с результатами, представленными в научной литературе.

Результаты работы были опубликованы в 6 статьях в рецензируемых научных журналах, из них 3 – в зарубежном журнале (International Journal of Hydrogen Energy, Q1), 3 – в российском журнале (Кинетика и катализ, U2). Полученные основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

- IV Всероссийская научно-практическая конференция «Водород. Технологии. Будущее», Новосибирск, 2023.
- Школа-конференция Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», Шерегеш, 2023.
- XXV Международная конференция по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Тюмень, 2023.
- Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2022.
- XXXIV Симпозиум «Современная химическая физика», Туапсе, 2022.
- Конференция Центра компетенций НТИ «Водород как основа низкоуглеродной экономики», Шерегеш, 2022.
- Всероссийская молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022), Шерегеш, 2022.
- Международная конференция HYdrogen POwer THEoretical & Engineering Solutions — HYPOTHESIS XVI, on-line, 2021.
- World Online Conference on Sustainable Technologies, on-line, 2021.

- Первая Школа молодых учёных «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», Новосибирск, 2021.
- 57-я Международная научная студенческая конференция МНСК-2019, Новосибирск, 2019.

Личный вклад соискателя

Соискатель участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, синтезировал катализаторы и проводил каталитические эксперименты. Также принимал участие в обработке и интерпретации данных проведенных каталитических исследований и физико-химически методов анализа, представлении полученных результатов в виде устных докладов на конференциях, участвовал в подготовке статей для публикации в научных журналах.

Объём и структура работы

Текст диссертации изложен на 141 страниц, содержит 54 рисунка и 17 таблиц, список литературы содержит ссылки на 132 источника. Работа состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы и приложения.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Дизельное топливо

Дизельное топливо (ДТ) представляет собой сложную смесь углеводородов, большинство из которых содержит от 10 до 22 атомов углерода и температуру кипения от 185 до 380 °С. Основным показателем качества ДТ – цетановое число, которое характеризует способность топлива самовоспламеняться при сжатии. Кроме n-парафинов, имеющих высокое цетановое число, дизельное топливо, получаемое переработкой нефти, содержит циклопарафины, ароматические углеводороды, серосодержащие соединения (в зависимости от экологического класса). Также ДТ может содержать компоненты переработки биомассы - метиловые эфиры жирных карбоновых кислот [44]. В Таблице 1.1.1 приведены основные требования ГОСТ 305-2013, предъявляемые к дизельному топливу, и имеющие отношение к данной исследовательской работе.

Таблица 1.1.1 – Требования ГОСТ 305-2013 к дизельному топливу [44]

Массовая доля полициклических ароматических углеводородов*, %, не более	8
Массовая доля серы, мг/кг, не более, для экологического класса топлива:	
К3	350
К4	50
К5	10
Температура перегонки не менее 95 об. % топлива, °С	360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, об. %, не более	7

**Показатель определяют, как разность значений общего содержания ароматических углеводородов и моноароматических углеводородов*

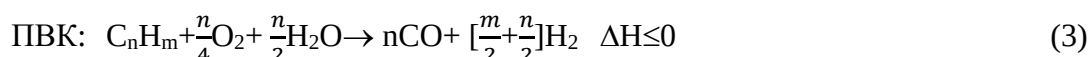
Состав дизельного топлива варьируется в зависимости от сезонности. Существуют три сорта ДТ: Л - летнее (замерзает при температуре окружающей среды ~ -10 °С), З - зимнее (нижний предел замерзания ~ -30 °С), А - арктическое (способно сохранять рабочие свойства при температуре - 55 °С). Для понижения температуры замерзания дизельного топлива используются

депрессорно-диспергирующие присадки [45]. На большинстве автомобильных заправочных станций в РФ продается 2 вида дизельного топлива: летом ДТ-Л-К5, а зимой ДТ-З-К5.

При проведении лабораторных исследований катализаторов конверсии дизельного топлива, в основном используются модельные смеси, позволяющие имитировать его химический состав. Отчасти это упрощает проведение экспериментов, позволяет изучить влияние основных углеводородных компонентов на протекание реакции конверсии и дает возможность проводить сравнение активности катализаторов [3].

1.2 Процессы конверсии углеводородов в синтез-газ

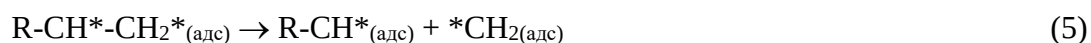
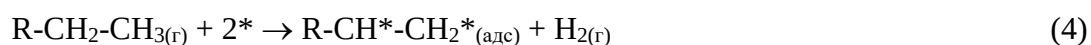
Конверсию дизельного топлива в синтез-газ можно осуществлять тремя способами: паровая конверсия (ПК), парциальное окисление (ПО) и паровоздушная конверсия (ПВК). Данные процессы описываются общими уравнениями (1-3). При этом в каждой реакции образуется синтез-газ, являющийся топливом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).



1.2.1 Паровая конверсия

Паровая конверсия - это эндотермический процесс, требующий подвода тепла извне для обеспечения непрерывной работы топливного процессора. Помимо этого, для паровой конверсии необходима постоянная генерация перегретого пара, что также усложняет процесс [46]. К преимуществам ПК, как видно из уравнения 1, можно отнести наибольший выход по водороду из всех описанных типов конверсии. Так, паровая конверсия природного газа в настоящее время является наиболее широко используемым методом получения водорода в промышленности [47].

В работе [4] был предложен механизм паровой конверсии алифатических углеводородов, согласно которому углеводороды диссоциативно адсорбируются на поверхности металла (уравнения 4 и 5), образуя метиленовую группу, которая далее подвергается пошаговой дегидрогенизации (уравнение 6). Вода, реагируя с активными центрами, образует адсорбированный кислород и газообразный водород (уравнения 7 и 10). В результате дегидрогенизации CH^* -группы реагируют с адсорбированным кислородом (уравнение 8) и образуют газообразную молекулу CO (уравнение 9).





Паровая конверсия ароматических углеводородов протекает сложнее, чем у олефинов и парафинов, что связано с их химической структурой. В нафтенах циклическая форма повышает стабильность молекулы, усложняя разрыв связей. В ароматических соединениях дополнительную устойчивость придаёт резонансная стабилизация π -системы, из-за чего разрушение ароматического кольца затруднено. В то же время боковые алкильные группы ароматических соединений могут сравнительно легко подвергаться ПК. Олефины, имея слабую π -связь, значительно более реакционноспособны, а парафины, несмотря на прочные σ -связи С-С и С-Н, также легче подвергаются ПК по сравнению с ароматическими углеводородами [4,48,49].

В исследовании [48] показано, что ароматические углеводороды, включая фенантрен, нафталин, бензол, толуол и их производные, демонстрировали низкую реакционную способность в реакции паровой конверсии. Из-за высокой прочности ароматических С-С связей, их разложение протекало значительно медленнее, чем у насыщенных или олефиновых соединений. Проводя ПК в сопоставимых условиях, было показано, что разрыв ароматического кольца происходил крайне редко, а основными продуктами преобразования становились бензол и его производные. Более тяжёлые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) за счёт сопряжения π -связи в молекуле обладали большей устойчивостью и требовали более жёстких условий для паровой конверсии. Например, фенантрен превращался преимущественно в нафталин и бензол. При этом нафталин реагировал только при высоких температурах (750–800°C), частично разлагаясь на бензол и толуол. Толуол легко подвергался деалкилированию, что приводило к образованию бензола с высокой селективностью. Таким образом, было сделано заключение, что механизм превращения ПАУ является многостадийным, и для конверсии этих соединений требуется большее время контакта, по сравнению с моно ароматическими молекулами. Стоит отметить, что катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Pt, Pd) проявили наибольшую селективность в превращении ароматических соединений по сравнению с никелевыми катализаторами, которые быстро дезактивировались.

Паровая конверсия моторных топлив не является основным методом преобразования тяжёлых углеводородов в синтез-газ, несмотря на потенциально высокую производительность водорода по отношению к единице объема топлива. Это обусловлено преимущественно техническими особенностями процесса: для его реализации требуется постоянный подвод тепла и большой объем воды (генерируемого водяного пара), что снижает привлекательность данного метода для получения водорода в мобильных энергетических установках. Для стационарного применения процесс паровой конверсии дизельного топлива технически более сложен, чем ПК

природного газа или легких углеводородов, поэтому его реализация в практических приложениях в обозримой перспективе плохо просматривается.

1.2.2 Парциальное окисление

Основные преимущества парциального окисления - в качестве окислителя используется кислород воздуха, при этом он подается в меньших количествах, чем требуется для полного стехиометрического окисления. Так как процесс экзотермический и не требуется дополнительный подвод тепла, отсутствует необходимость в генерации перегретого пара, то достигается быстрый старт топливного процессора, что позволяет делать энергоустановку максимально автономной [49].

Преимущество ПО также заключается в том, что протекающий процесс характеризуется высокой температурой, благодаря чему наблюдается повышенная устойчивость катализатора к дезактивации серой, содержащейся в коммерческом моторном топливе [4]. С другой стороны, это же является его основным недостатком - из-за высоких температур происходит перегрев катализатора, особенно в лобовой зоне (зачастую более 1000 °C), что приводит к спеканию активного компонента, образованию большого количества сажи и, в конечном итоге, быстрой дезактивации катализатора [22,50].

Согласно современным представлениям, процесс парциального окисления ДТ можно подразделить на две стадии – сначала идет быстрое глубокое окисление углеводородов до углекислого газа и воды, которые становятся реагентами в реакциях паровой и углекислотной конверсии [3]. Детальный механизм парциального окисления тяжелых углеводородов до сих пор не установлен. Предполагается, что он должен качественно сходиться с парциальным окислением метана, для чего было предложено два варианта его протекания [4]. В первом случае углеводородное топливо и кислород адсорбируются и реагируют на поверхности катализатора. Во втором же случае реакция сначала инициируется на входе в катализатор полным распадом длинной углеводородной цепи на более короткие фрагменты путем дегидрирования и разрыва C-C связей, а затем образованные легкие углеводородные компоненты адсорбируются и реагируют на поверхности катализатора с кислородом [51]. Сравнительные эксперименты парциального окисления индивидуальных компонентов моторных топлив показали, что более низкой реакционной способностью обладают углеводороды, содержащие двойные связи или ароматические кольца [21,52]. Это объясняется тем, что энергия их C-C связей сильнее, чем у парафинов, из-за чего процесс конверсии усложняется, приводя при высоких температурах к протеканию побочных реакций полимеризации и образованию углерода.

В работе [50] было проведено исследование парциального окисления компонентов тяжёлых углеводородных топлив на катализаторе Rh/Al₂O₃, нанесённом на сотовый носитель из кордиерита. В качестве топлива использовались модельные углеводороды: н-додекан, н-гексан,

бензол, циклогексан, 1-гексен и изогексан, представляющие основные классы топливных компонентов (ароматика, нафтенy, олефины, парафины). Испытания проводились при $T = 850\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $GHSV = 85\ 000\ \text{ч}^{-1}$, $O_2/C = 0,4\text{--}0,65$. В работе было показано, что конверсия ароматических и циклических углеводородов имеют повышенную склонность к зауглероживанию. Отложения также образовывались на выходе из реактора, что указывало на конденсацию полициклических углеводородов (ПАУ) и агломерацию сажи. Авторы сделали вывод, что основным фактором, определяющим выход H_2 и зауглероживание, является химическая структура углеводорода. Наибольшие трудности в конверсии возникали в случае с ароматическими соединениями.

Таким образом, процесс парциального окисления имеет ряд ограничений в случае конверсии тяжелых углеводородов, связанных с обильным образованием сажи из-за побочных процессов пиролиза и спекания активного компонента катализатора, особенно в лобовой зоне, где в ходе экзотермической реакции температура часто повышается до $1200\text{--}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36,53,54].

Так как в ходе ПО кислород расходуется полностью в лобовой части катализатора, а по всей остальной длине каталитического слоя протекают эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии, то для оптимизации процесса представляется важным обеспечить теплоперенос из лобовой "горячей" зоны в "холодную" и достаточное время контакта (зависит от реакционной способности углеводородов) для этих эндотермических реакций [54]. Для минимизации побочных газофазных реакций, приводящих к образованию углерода, необходимо уделить внимание процессу формирования реакционной смеси [55].

Таким образом, из-за большого количества ограничений, перечисленных выше, парциальное окисление дизельного топлива рассматривается как перспективный способ быстрого запуска топливного процессора из-за обильного тепловыделения в ходе этой реакции, но не как основной процесс получения синтез-газа для длительной работы в номинальном режиме.

1.2.3 Паровоздушная конверсия

Большинство исследователей сходятся во мнении, что в случае конверсии тяжелых углеводородов наиболее подходящим решением является паровоздушная конверсия (ПВК) - совмещение парциального окисления и паровой конверсии [20,56]. В зарубежной литературе наиболее часто используется термин "автотермический риформинг".

В ходе паровоздушной конверсии в лобовой зоне катализатора протекают быстрые экзотермические процессы с участием кислорода воздуха, сопровождающиеся генерацией тепла, необходимого для протекания медленных эндотермических реакций с участием водяного пара по всей длине каталитического слоя [20].

За счет оптимизации рабочих параметров O_2/C и H_2O/C можно проводить ПВК в адиабатическом режиме. Стоит отметить, что паровоздушная конверсия лишена большинства недостатков парциального окисления и паровой конверсии. ПВК можно проводить при меньшем времени контакта и объеме перегретого пара, чем ПК. Также в ходе этого процесса катализатор менее склонен к дезактивации по сравнению с ПО, поскольку реакции с участием водяного пара предотвращают образование «горячих» зон, поглощая тепло. Образование углерода в значительной мере подавляется за счет более высокого суммарного отношения O/C , более высокой скорости окисления углеродных отложений, которая, в идеале, должна превышать скорость их накопления. Так как количество пара, используемого в ПВК меньше, чем в ПК, то прорабатываются варианты работы энергоустановок, когда весь объем воды, необходимый для работы данного процесса вырабатывается в ходе эксплуатации топливного процессора и электрохимического генератора, циркулируя по внутреннему контуру. Это может решить проблему холодного запуска - хранения при отрицательной температуре достаточного количества воды.

Таким образом, ПВК является перспективным вариантом получения синтез-газа из жидких углеводородов и рассматривается в качестве основного способа для питания компактных и мобильных энергоустановок на основе топливных элементов. Это подтверждается большим количеством исследований, посвященных изучению паровоздушной конверсии дизельного топлива [20,40,57–66].

Однако, несмотря на большое количество работ по этой теме, механизм ПВК также недостаточно изучен. Поскольку паровоздушная конверсия объединяет ПО и ПК, то логично предположить, что и механизм будет схожим с этими реакциями. В работе [38] была предложена схема протекания паровоздушной конверсии тетрадекана, включающая разрушение углеродного скелета путем последовательного отрыва от него $-CH_2$ групп, которые затем вступали в реакцию с кислородом с последующим образованием синтез-газа. Однако этот механизм не был подтвержден экспериментальными результатами. В нескольких работах пытались проводить математическое моделирование паровоздушной конверсии алифатических углеводородов на основе набора химических реакций, таких как крекинг, изомеризация, дегидрование/гидрирование, гидрогенолиз и гидроциклизация, с возможностью их одновременного протекания [5,35,67]. Однако авторы не приводили сходимость расчетных результатов с экспериментальными, также не исследовали и модельные смеси, состоящие из нескольких компонентов.

Следует отметить, что в литературе существует большой пробел в описании механизма протекания паровоздушной конверсии тяжелых углеводородов, решение этой проблемы

позволило бы продвинуться в создании математической модели данного процесса. Эта задача является нетривиальной ввиду одновременного протекания большого количества реакций.

Анализ опубликованных данных указывает на то, что добиться полной конверсии ископаемого дизельного топлива (содержащего серу, ароматику, циклоалканы, диароматику и полиароматику) весьма сложно. Большинство исследований ограничиваются использованием однокомпонентных модельных смесей (реже используются 2 и более соединений), что не дает представления о взаимном влиянии различных компонентов дизельного топлива в условиях ПВК [12,37,38,61,68–70].

1.3 Дезактивация катализатора

Трудности с созданием эффективного катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ, пригодный по составу для питания твердооксидных топливных элементов, связаны с наличием в составе моторных топлив ароматических и серосодержащих соединений, обладающих низкой реакционной способностью в процессах конверсии. Наличие ди- и полиароматических соединений в дизельном топливе, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения [14,25,29,58,71–73], приводит к зауглероживанию катализатора и ухудшению его каталитических свойств: происходит снижение активности и селективности в ходе каталитической реакции. Серосодержащие соединения адсорбируются на активных центрах металлов, образуя прочные сульфидные соединения, что приводит к потере активности катализатора. Понимание механизмов дезактивации и разработка методов их предотвращения имеют решающее значение для оптимизации процессов конверсии и повышения качества получаемых продуктов.

1.3.1 Зауглероживание

Зауглероживание катализаторов происходит вследствие накопления углеродных отложений на их поверхности, что приводит к блокировке активных центров и снижению каталитической активности. Основными источниками углерода в процессе конверсии ДТ являются тяжелые углеводороды, особенно ди- и полиароматические соединения, склонные к полимеризации и образованию кокса [14,74]. Природа образующегося углерода может варьироваться от аморфных отложений до более стабильных графитоподобных структур, что зависит от условий процесса и состава сырья. Графитизация углерода делает его труднодоступным для удаления, что усугубляет дезактивацию катализатора [27,60,75–77].

Углерод может не только осаждаться на поверхности катализатора, но и растворяться в металлической фазе, особенно в случае катализаторов на основе никеля, что приводит к изменению их кристаллической структуры и каталитических свойств [27,78,79]. Введение родия в состав катализатора способствует снижению углеродных отложений, поскольку Rh активирует реакции паровой газификации углерода, уменьшая накопление кокса. Это объясняется высокой

способностью родия к диссоциативной адсорбции воды и образованию активных кислородных частиц, участвующих в окислении углеродных отложений [24].

Дополнительный вклад в зауглероживание катализатора вносит носитель. Оксид алюминия, широко применяемый в качестве носителя, обладает кислотными центрами, которые способствуют крекингу углеводородов с образованием коксообразующих соединений [27,78,79]. Однако модификация поверхности Al_2O_3 , например, путем добавления церий-циркониевого оксида ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), снижает количество сильных кислотных центров и повышает кислородную емкость носителя. Это, в свою очередь, способствует снижению накопления углерода и увеличению стабильности катализатора [27].

В работе [21] проведено исследование отложения углерода на родий-содержащих пироклорах в процессе парциального окисления (ПО) жидких углеводородов. В качестве топлива использовали н-тетрадекан с добавлением 50 ppm дибензотиофена (ДБТ) и 5% 1-метилнафталина для имитации серосодержащего дизеля.

Катализаторы $\text{La}_{1,89}\text{Ca}_{0,11}\text{Zr}_{1,75-x}\text{Rh}_x\text{Y}_{0,25}\text{O}_{7-y}$ ($x = 0, 1, 2, 3$ мас. % Rh) синтезированы модифицированным методом Печини, включавшим комплексообразование с лимонной кислотой, полиэтерификацию этиленгликолем и прокаливание при 1000°C . Реакции проводили при 900°C , $\text{O}_2/\text{C} = 1,25$ и давлении 0,23 МПа.

Анализ методом ТПВ выявил три области восстановления, связанных с разными формами Rh. РФА показал появление второй фазы LaRhO_3 при загрузках 2–3 мас. % Rh, которая редуцировалась в ходе реакции.

По данным ТПО, углеродные отложения делились на низкотемпературные ($410\text{--}550^\circ\text{C}$), связанные с металлическими Rh-центрами, и высокотемпературные ($>600^\circ\text{C}$). Низкотемпературные отложения не вызывали дезактивации катализатора, поскольку легко окислялись и не блокировали активные центры. Высокотемпературный углерод, выявленный с помощью Раман-спектроскопии, представлял собой плотные графитизированные структуры, которые образовывались на инертных участках катализатора. Их накопление со временем закупоривало поры катализатора и снижало доступность активных центров. При длительных испытаниях (2–18 ч) количество низкотемпературного углерода не изменялось, тогда как высокотемпературные отложения возрастали.

Авторы пришли к выводу, что дезактивация углеродом пироклоров была связана с осаждением графитизированных отложений на инертных участках. Улучшение стабильности было возможно за счёт добавления промоторов, увеличивавших подвижность кислорода, или кислородопроводящих подложек ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$), а также оптимизации соотношения O_2/C для снижения образования инертного углерода.

Роль подачи реагентов и их смешения была рассмотрена в работе [76]. Авторы провели исследования по подавлению процессов отложений углерода, вызванных образованием этилена, в паровоздушной конверсии дизельного топлива. В экспериментах были использованы три вида топлива: чистый н-додекан ($C_{12}H_{26}$), синтетический дизель и коммерческий дизель (с содержанием серы ≈ 30 ppm). В исследованиях изучали катализатор $Pt/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_2$ (Pt-CGO), приготовленный пропиткой носителя раствором H_2PtCl_6 . ПВК проводили при $800^\circ C$, $O_2/C = 0,5-0,8$, $H_2O/C = 1,25-3,0$, $GHSV = 12\ 500\ ч^{-1}$.

Анализ газообразных продуктов реакции показал, что этилен преимущественно образовывался при термическом крекинге парафинов. Побочные реакции, такие как реакции Дильса-Альдера между олефинами, способствовали образованию полициклических ароматических соединений, которые являлись предшественниками углеродных отложений. Эти реакции протекали с высокой скоростью при повышенных температурах, что делало контроль состава углеводородного сырья важным аспектом предотвращения дезактивации [60,76,79].

Использование ультразвукового форсуночного инжектора для дизельного топлива позволило добиться более равномерного смешивания и, как следствие, снижения образования этилена и углеродных отложений. Увеличение O_2/C (до 0,8) и H_2O/C (до 3,0) также снижало образование этилена и способствовало полному окислению ароматических углеводородов, препятствуя их осаждению на катализаторе [76].

1.3.2 Дезактивация серой

Серосодержащие соединения, присутствующие в моторных топливах, являются каталитическими ядами. Сера адсорбируется на активных центрах металлов, образуя прочные сульфидные соединения, что приводит к потере активности катализатора [79]. Особенно чувствительны к серному отравлению катализаторы на основе никеля и кобальта, которые формируют устойчивые сульфиды даже при низких концентрациях серы [27,79]. В отличие от них, родий проявляет значительно более высокую устойчивость к отравлению, поскольку образует менее стабильные соединения родия с серой, способные к десорбции в присутствии водорода [27,79–81].

Платина также подвержена дезактивации серой, особенно в условиях низкого парциального давления водорода, но в значительно меньшей степени, чем никель. В литературе встречались исследования, направленные на создание биметаллического Rh-Pt катализатора конверсии моторных топлив в синтез-газ, что, по мнению авторов, должно снижать дезактивацию серой [65,66,82].

Работа [83] была посвящена изучению механизмов дезактивации катализатора в процессе паровоздушной конверсии н-гексадекана и авиационного топлива JP-8. Основное внимание уделялось влиянию отложений серы и углерода на активность катализатора. В исследовании

применялся коммерческий катализатор Pt/CeO₂, синтезированный методом пропитки по влагоемкости. Реакцию проводили при T = 850 °C, GHSV = 5000 ч⁻¹.

По данным РФЭС и ТПД, отравление серой происходило за счёт образования хемосорбированных сернистых соединений (-SO₂, -SO₃), часть которых необратимо закреплялась на поверхности катализатора. ТПВ-анализ показал, что сульфатирование CeO₂ снижало подвижность кислорода, что вело к снижению активности. Термогравиметрический анализ подтвердил возможность частичного восстановления катализатора при обработке в восстановительной среде водородом при T > 800 °C.

Исследования углеродных отложений методами РФЭС и ТПД позволило выявить низкотемпературные (400–550 °C, аморфный углерод) и высокотемпературные (>600 °C, графитизированный углерод) формы углерода. Ресурсные испытания показали, что высокая концентрация серы в топливе ускоряла зауглероживание, снижая доступность активных центров Pt.

Авторы [83] предложили механизм дезактивации, основанный на образовании сульфатных соединений на поверхности CeO₂ и Pt, а также их восстановлении:

1) Адсорбция SO₂ на Pt:



2) Окисление адсорбированного SO₂ до SO₃:



3) Перенос SO₃ на оксид церия и образование сульфатов:



4) Восстановление сульфатов на поверхности CeO₂ в H₂ (T ≈ 400 °C):



5) Восстановление сульфатов Ce₂(SO₄)₃ при T > 750 °C:



Эти результаты показали, что долговременная стабильность Pt/CeO₂ в ПВК дизельного топлива зависела от уровня серы в топливе и условий регенерации. Авторы пришли к выводу, что снижение серосодержания топлива и оптимизация O₂/C и H₂/C были критически важны для повышения стабильности и минимизации зауглероживания катализатора.

Тот факт, что использование носителей на основе CeO₂ позволяет снизить дезактивацию катализатора серой, был подтвержден и в других работах [17,27,81,84,85]. Оксид церия способствовал окислению серы и её удалению с поверхности катализатора, увеличивая его стабильность в условиях конверсии моторных топлив.

В работе [74] было проведено изучение парциального окисления н-тетрадекана в присутствии серосодержащих и ароматических соединений. Основное внимание уделялось

влиянию активного компонента катализатора и типа носителя на устойчивость к отравлению серой и зауглероживанию. Катализаторы $\text{Rh/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$, $\text{Pt/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ были получены методом пропитки по влагоемкости раствором хлоридов родия (RhCl_3) и платины (H_2PtCl_6) в качестве предшественников. Реакцию изучали при 850°C , $\text{GHSV} = 50\,000\text{ ч}^{-1}$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,6$, $P = 1,5\text{ атм.}$ Для исследования влияния серы и ароматики в тетрадекан добавляли 1000 ppm серы (дибензотиофен) или 5 мас. % 1-метилнафталина для имитации логистических топлив.

Анализ методами РФЭС и ТПО показал, что $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ подвержены накоплению углеродных отложений (0,85 и 0,69 г/г кат.), тогда как на $\text{Rh/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ зауглероживание было минимальным (0,21 г/г кат.). Это объяснялось более высокой подвижностью кислорода в смешанном оксиде церия-циркония, способствующего окислению углерода.

В присутствии 1000 ppm серы выходы H_2 и CO на Pt-содержащих катализаторах непрерывно снижались, тогда как на $\text{Rh/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ их уменьшение было временным, после чего наблюдали стабильную работу. После удаления серы активность Rh-содержащего катализатора полностью восстанавливалась, что свидетельствовало о слабом связывании серы с поверхностью Rh.

При добавлении 5% 1-метилнафталина наблюдалось снижение выхода H_2 и CO : на Pt-катализаторах падение было необратимым, а на $\text{Rh/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ активность частично восстанавливалась. Это объяснялось тем, что ароматические соединения сильнее адсорбировались на Pt, блокируя активные центры.

Авторы пришли к выводу, что $\text{Rh/Ce}_{0,56}\text{Zr}_{0,44}\text{O}_{2-x}$ был более устойчивым катализатором ПО тяжёлых углеводородов, поскольку сочетал высокую кислородную подвижность носителя и низкую склонность Rh к отравлению серой и зауглероживанию.

Таким образом, выбор состава катализатора и носителя, а также контроль условий процесса являются ключевыми факторами в предотвращении дезактивации катализаторов в процессах конверсии моторных топлив.

1.4 Катализаторы конверсии жидких углеводородов в синтез-газ

1.4.1 Ni-содержащие катализаторы

Катализаторы на основе никеля являются одними из самых широко используемых в процессах конверсии углеводородов в синтез-газ благодаря их высокой эффективности, доступности и низкой стоимости по сравнению с благородными металлами. Ni известен своей активностью в расщеплении C-C связей в углеводородах, что делает его перспективным в процессах производства синтез-газа из различных жидких топлив, включая дизельное топливо [7,8,10,13,14,16,18].

В работе [86] была исследована паровая конверсия н-декана на биметаллических катализаторах $M\text{-CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$). Основное внимание уделялось влиянию природы металла на активность, селективность по H_2 и устойчивость к зауглероживанию.

Носитель $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ синтезировали методом соосаждения из $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с последующим отжигом при 1000°C (3 ч). Металлы $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ (3 мас. %) наносили методом пропитки растворами соответствующих нитратов с последующей сушкой (120°C) и прокаливанием (800°C , 2 ч). Испытания проводили при $550\text{--}750^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $\text{GHSV} = 50\,000\text{ ч}^{-1}$.

$\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ показал наибольшую активность и селективность по H_2 , что связано с высокой дисперсностью Ni и взаимодействием с CeO_2 . Катализатор обеспечивал почти полную конверсию н-декана и увеличение выхода H_2 в 4,7 раза по сравнению с $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализатор $\text{Zn}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказался наименее активным.

Количественный анализ отложений углерода показал, что $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ был наиболее склонен к зауглероживанию, тогда как $\text{Co}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ демонстрировал минимальное накопление углерода. РФА и $\text{H}_2\text{-ТПВ}$ подтвердили, что в случае с никелем формировался NiAl_2O_4 , за счет чего повышалась устойчивость к спеканию, но затруднялось восстановление всего никеля в катализаторе.

По мнению авторов, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказался наиболее перспективным катализатором, однако его склонность к зауглероживанию требует введения промоторов для увеличения кислородной подвижности.

Изучение влияния метода синтеза никель-алюминатных катализаторов на их эффективность в паровой конверсии дизельного топлива было проведено на примере двух типов катализаторов $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$, полученных методами пропитки и соосаждения [87]. В первом случае носитель $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ пропитывали раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, после чего прокаливали при 900°C . Во втором случае, нитраты Ni , Al и Zr совместно осаждали аммиаком, а затем полученный осадок прокаливали при 900°C . Испытания проводили при 760°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$, $\text{GHSV} = 25\,000\text{ ч}^{-1}$. Стоит отметить, что в реактор подавали водную эмульсию дизельного топлива для дальнейшего испарения, тогда как обычно в исследованиях принято проводить раздельное испарение реагентов с последующим их смешением.

В ходе реакции оба образца демонстрировали схожую степень конверсии, но значительно различались по устойчивости работы и выходу продуктов. Катализатор, приготовленный методом соосаждения, оказался менее стабильным из-за сильного зауглероживания, что подтвердили данные СЭМ и ТГА. Кроме того, на выходе из реактора наблюдалось в 5 раз больше CH_4 , а выход H_2 снижался со временем. В отличие от него, пропиточный образец продемонстрировал высокую стабильность на протяжении 12 часов без признаков деградации.

По данным РФА, NiAl_2O_4 в этом катализаторе находился преимущественно на поверхности, тогда как в соосажденном образце — в объеме, что затрудняло доступ реагентов к активным центрам. Таким образом, метод пропитки обеспечил равномерное распределение никеля и лучшее сохранение активности, снижая склонность к закоксуыванию.

В работе [39] было исследовано влияние модифицирующих добавок Zr, Nb и Y на активность и стабильность $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора в паровой конверсии н-декана. Носитель $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ получали методом соосаждения, после чего наносили Ni (6 мас. %) пропиткой раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а промоторы (с содержанием 5 мас. %) путем пропитки нитратами предшественников ($\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) с последующим прокаливанием при 800 °С. Испытания проводили при $T = 550\text{--}800$ °С, $\text{H}_2\text{O/C} = 3\text{--}11$, GHSV = 25 000 ч⁻¹.

Катализатор с добавкой Nb обеспечивал 100% конверсию н-декана при 750-800 °С и наибольший выход H_2 (69% при 800 °С). По данным NH_3 -ТПД, добавка Nb снижала кислотность поверхности, предотвращая образование углеродных отложений. ТПО анализ показал, что катализатор, модифицированный Nb, имел наименьшее накопление углерода (0,47 мг/г топлива), тогда как без модификаторов этот показатель достигал 8,55 мг/г. Методы РФЭС и РФА подтвердили, что добавка Nb улучшает дисперсность Ni и предотвращает спекание частиц.

В продолжение этих исследований было изучено влияние добавки SrO на активность и устойчивость к зауглероживанию катализатора $\text{Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ в паровой конверсии (ПК) н-декана [88]. Катализатор с добавкой Sr обеспечивал 100% конверсию н-декана при 750-800 °С и выход H_2 74,8% (при 800 °С). Методом ТПО было подтверждено, что модификация катализатора оксидом стронция снижала количество углеродных отложений (до 0,84 мг/г топлива) по сравнению с исходным образцом. Данные РФЭС и H_2 -ТПВ показали, что добавление SrO, как и в случае с Nb, увеличивало степень восстановления Ni, улучшало взаимодействие с CeO_2 и способствовало формированию мелкодисперсных Ni-активных центров, предотвращая их агломерацию.

В работе [7] были исследованы катализаторы $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/YSZ и их модификации 10 мас. % $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (КТО) - $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3\text{-КТО}$ и Ni/YSZ-КТО . Исходно никель наносили методом пропитки на порошки Al_2O_3 и YSZ с последующей прокалкой при 700 °С. Добавление КТО проводили путем механохимического смешивания с $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ni/YSZ и последующей термообработкой при 850 °С. Испытания проводили в ПК додекана при $T = 800$ °С, $\text{H}_2\text{O/C} = 3,0$, GHSV = 5000–30 000 ч⁻¹. ТПО и ТГА показали, что добавка КТО полностью не предотвращала образование углеродных отложений, но значительно ускоряла их газификацию за счёт превращения в CO и H_2 . Ni/YSZ-КТО продемонстрировал наибольшую устойчивость к зауглероживанию, поскольку Ni-частицы находились на поверхности YSZ и контактировали с КТО, что и способствовало

эффективному удалению углеродных отложений. В случае $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ –КТО эффект был слабее, так как Ni преимущественно располагался в порах Al_2O_3 , и взаимодействие с КТО было ограниченным.

В работе [89] были изучены никельсодержащие катализаторы на носителях: Al_2O_3 , $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, в процессах паровой и паровоздушной конверсии дизельного топлива. Испытания проводили в трубчатом реакторе при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,5$, $\text{GHSV} = 7500\text{ ч}^{-1}$. Катализатор $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обеспечивал наибольший выход водорода (97,7%) и почти полное отсутствие сажеобразования, что объяснялось образованием смешанного оксида CeZrO_2 , препятствующего превращению CeO_2 в CeAlO_3 . Это, по мнению авторов, повышало стабильность и устойчивость катализатора к зауглероживанию. ПЭМ и СЭМ с EDX анализом показали, что $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ содержал более равномерно распределенные Ni -частицы размером 60–70 нм, тогда как в $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ встречались агломераты до 100 нм, что могло снижать эффективность реакции. Таким образом, введение циркония в состав носителя $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ улучшало каталитические свойства системы.

В работе [90] было изучено влияние модификации 9 мас. % $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ оксидами Mg , Co и La (4 мас. %) на его активность в процессе паровой конверсии дизельного топлива. Катализаторы испытывали при $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3,0$, $\text{GHSV} = 10\,000\text{ ч}^{-1}$. В качестве модельного топлива использовали н-гексадекан ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$). По данным ТГА, добавление La , Mg и Co существенно снижало образование углеродных отложений. Наилучшие результаты были получены при добавлении лантана. Сравнение значений $S_{\text{БЭТ}}$ показало, что добавка La увеличивала площадь поверхности носителя на 27,1% (до $180\text{ м}^2/\text{г}$), способствуя лучшей дисперсности частиц Ni . По данным РФА и ПЭМ их средний размер после модификации уменьшился на 13,4% (до 8,4 нм). По-видимому, за счет более сильного взаимодействия с носителем также предотвращалось спекание никелевых частиц. Конверсия $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ на $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ достигала 97,6%, а выход H_2 – 94,0%, в то время как у немодифицированного $\text{Ni}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ эти характеристики были на 7,8% и 8,0% ниже соответственно.

Авторами [90] был предложен механизм ПК гексадекана на никелевом катализаторе (Рисунок 1.4.1). В процессе реакции молекулы $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ подвергаются каталитическому расщеплению на более короткие углеводородные фрагменты, что облегчается способностью Ni разрывать связи C--C и C--H . При этом образуются поверхностный и объемный кислород, который способствует окислению углеродных отложений до CO и CO_2 , предотвращая дезактивацию катализатора.

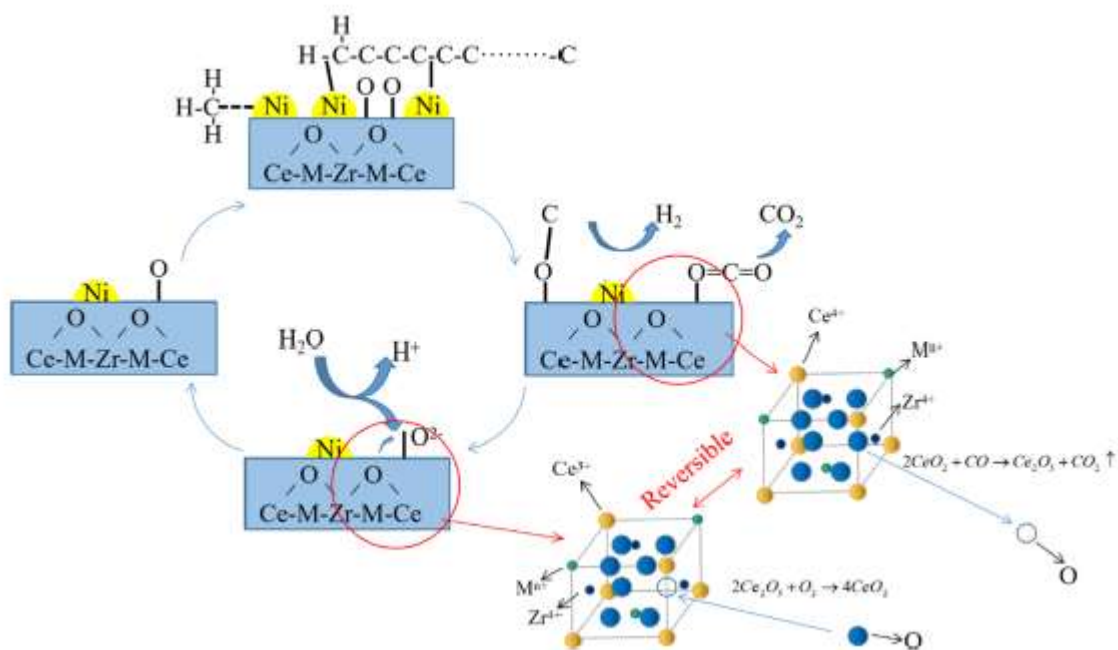


Рисунок 1.4.1 – Схема механизма ПК гексадекана на Ni/MO_x-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ [90].

Несмотря на высокую каталитическую активность никелевых катализаторов в процессах конверсии тяжелых углеводородов, их практическое применение сопряжено с рядом ограничений, обусловленных склонностью к дезактивации. Основными факторами, приводящими к снижению активности, являются образование углеродных отложений, спекание никелевых частиц и отравление серой [7,8,10,13,14,16,18]. Закоксовывание, происходящее в результате разложения углеводородов и реакции Будуара, приводит к блокировке активных центров, что существенно сокращает срок службы катализатора. Спекание металлических частиц при высоких температурах снижает удельную поверхность активной фазы, а взаимодействие никеля с соединениями серы приводит к образованию трудноразлагаемых сульфидов, что делает регенерацию катализатора затруднительной.

Для преодоления этих проблем в последние годы исследуется ряд стратегий модификации никелевых катализаторов. Введение редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов, таких как Ce, Mg, Co, La, Zr, Sr, Nb и Y, позволяет повысить кислородную подвижность в катализаторе, снизить кислотность носителя, что способствует эффективному окислению углеродных отложений и снижает склонность к спеканию. Кроме того, использование оксидных систем, например, на основе CeO₂-ZrO₂, Ni_xMg_{1-x}Al₂O₄ или NiAl₂O₄, позволяет стабилизировать никель в мелкодисперсном состоянии, минимизируя его агломерацию.

1.4.2 Катализаторы, содержащие благородные металлы

Катализаторы, содержащие благородные металлы, такие как платина, палладий и родий, демонстрируют высокую активность в процессах конверсии углеводородов. Хотя их стоимость выше по сравнению с катализаторами на основе никеля, они обладают повышенной

устойчивостью к дезактивации, особенно в условиях высоких температур и окислительной среды. В отличие от никеля, использование благородных металлов позволяет избежать ресурсоемкие процедуры восстановления и пассивации катализатора, что делает привлекательным их использование в энергоустановках на основе топливных элементов, предполагающих работу в режиме «пуск-останов».

В работе [6] был исследован процесс ПВК коммерческого дизельного топлива (шведский дизель МК-1 с низким содержанием ароматики и серы) на порошковых Rh-содержащих катализаторах, промотированных Co, La и Mn. Катализаторы содержали 1 мас. % Rh и 6 мас. % X (X = Co, La, Mn) и были нанесены на $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$. Испытания проводили при $T = 750\text{--}950^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} \approx 2,5$, $\text{O}_2/\text{C} \approx 0,45$, $\text{GHSV} = 50\,000\text{ ч}^{-1}$.

Катализатор с добавкой лантана продемонстрировал наилучшую стабильность и минимальное сажеобразование из всех исследуемых образцов. Введение La стабилизировало смешанный оксид $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и предотвращало укрупнение частиц Rh. Добавка кобальта приводила к интенсивному образованию углеродных отложений из-за агломерации Co и Rh в крупные биметаллические частицы. Добавка марганца также приводила к быстрому снижению активности и зауглероживанию. Стоит отметить, что углерод с поверхности образца, допированного лантаном, легко удалялся кислородом при температуре выше 450°C , тогда как на других образцах значительное количество Rh частиц оказалось покрыто устойчивым графитоподобным углеродом.

В работе [91] были проведены исследования для разработки энергоустановки малой мощности на основе ТОТЭ, работающей на авиационном топливе. В экспериментах использовали н-додекан (80%) с добавками ароматических углеводородов (20%), что имитировало состав авиакеросина JP-8. Катализаторы Rh/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ (2 мас. % Rh, 20 мас. % CeO_2) готовили методом пропитки носителя раствором RhCl_3 , затем часть образцов дополнительно обрабатывали раствором аммиака для удаления остаточного Cl^- . Приготовленные катализаторы с остаточным хлором и после обработки аммиаком сравнивали с коммерческим образцом Ni/ Al_2O_3 . Испытания проводили при температуре $500\text{--}550^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$, $\text{GHSV} = 3500\text{ ч}^{-1}$.

Оба образца Rh/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ показали более высокую активность, чем коммерческий Ni/ Al_2O_3 , который быстро дезактивировался из-за отложений углерода. Анализ ТПО показал, что на Ni/ Al_2O_3 формировались высокотемпературные углеродные отложения (620°C), а на Rh/ $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ – только аморфные ($<400^\circ\text{C}$), что указывало на меньшую склонность Rh-содержащего катализатора к зауглероживанию. Удаление остаточного Cl^- значительно улучшало дисперсность металла после восстановления (с 53,3% до 75,2%) и увеличивало конверсию топлива с 92,2% до 97,1%. Таким образом, методика приготовления, включающая удаление Cl^- ,

повышала стабильность катализатора и снижала влияние примесей на Rh-содержащие активные центры.

Авторами работы [34] был исследован процесс ПК н-додекана с применением катализатора Rh/CeO₂ (0,6 мас. % Rh). Испытания проводили при T = 500–800°C, H₂O/C = 1–2,5, GHSV = 16 000–40 000 ч⁻¹ на чистом додекане, а также в присутствии 100 ppm серы (в виде тиофена). При работе на чистом додекане катализатор демонстрировал стабильную активность в течение 100 часов, обеспечивая почти полную конверсию топлива (99%) и содержание H₂ 62% (в пересчете на сухой газ). При введении 100 ppm серы конверсия топлива снижалась со временем, причем процесс пришлось остановить через 20 часов из-за роста давления в реакторе, вызванного блокировкой пор катализатора углеродными отложениями. Анализ образцов методами СЭМ и ТПО показал, что наличие серы в составе реагентов способствовало накоплению трудноокисляемого углерода. Авторы пришли к выводу, что большое количество серосодержащих соединений в топливе требует дополнительных модификаций катализатора для улучшения его эксплуатационных характеристик.

В работе [33] был исследован процесс паровой конверсии (ПК) н-гексадекана на катализаторе Pd/ZrO₂. Испытания проводили при T = 600–900°C, H₂O/C = 3–6, GHSV = 22 000 ч⁻¹. При температуре 800–900°C конверсия ГД достигала 94–98%. Добавление 50 ppm серосодержащих соединений в топливо приводило к снижению конверсии на 40 %, что сопровождалось интенсивным зауглероживанием. Авторы пришли к выводу, что хотя Pd/ZrO₂ и демонстрирует высокую активность в ПК, его склонность к дезактивации при наличии серы требует дальнейшей оптимизации носителя и введения дополнительных промоторов.

Pt- и Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на CeO₂-La₂O₃-допированный γ -Al₂O₃, исследовали в ПВК н-гексадекана [31]. Результаты показали, что Ni- значительно превосходил Pt по конверсии топлива и выходу H₂. При T = 650–900°C, O₂/C = 0,5, H₂O/C = 3,0, GHSV = 20 000 ч⁻¹ Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃ обеспечивал >94% конверсии ГД, тогда как катализатор на основе Pt обеспечивал лишь 39%, демонстрировав высокую селективность к образованию CO₂ из-за склонности к полному окислению углеводородов.

В Институте катализа СО РАН было проведено исследование ПК и ПВК гексадекана и коммерческого дизельного топлива с использованием порошковых катализаторов на основе Rh, Pt и Ru, нанесенных на Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2- δ} (CZ) [28]. Катализаторы синтезировали методом сорбционно-гидролитического осаждения, обеспечивающего однородное распределение частиц металлов размером 1–3 нм.

В испытаниях ПК н-гексадекана при T = 550–650°C, H₂O/C = 3,0, GHSV = 23 000 ч⁻¹ катализатор Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2- δ} обеспечивал полную конверсию топлива в течение 17 часов, демонстрировав наилучшую стабильность по сравнению с Pt- и Ru-содержащими

катализаторами (Рисунок 1.4.2). Образование углеродных отложений на поверхности Rh/CZ катализатора было минимальным (0,15 мас. % кокса после 18 часов работы), в то время как Pt/CZ накапливал 2,2 мас. % сажи уже в течение 3 часов.

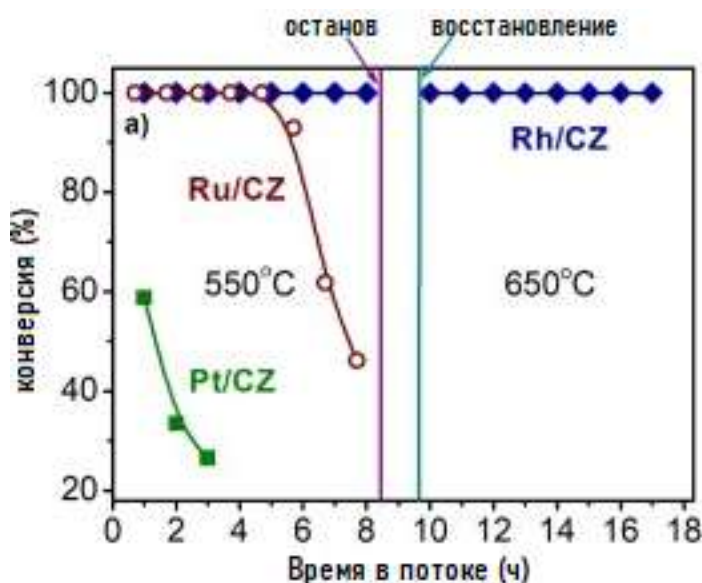


Рисунок 1.4.2 - Паровая конверсия н-гексадекана на 1,9 мас. % Pt/CZ, 1 мас. % Ru/CZ и 1 мас. % Rh/CZ. График зависимости степени конверсии топлива от времени в потоке [28].

При ПВК дизельного топлива (класс К-5) (650°C, $H_2O/C = 2,5$, $O_2/C = 0,5$, GHSV = 30 000 ч⁻¹) Rh-содержащий катализатор демонстрировал стабильную работу в течение 9 часов, однако затем конверсия дизеля снижалась со 100% до 86% из-за накопления углерода. В ходе ТПО-анализа было выявлено, что углеродные отложения легко окислялись кислородом при температуре выше 450°C. Таким образом, Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} оказался наиболее активным и стабильным катализатором для ПВК дизельного топлива, обеспечивая полную конверсию ДТ и минимальное сажеобразование по сравнению с Pt- и Ru-катализаторами. Однако при длительной работе в ПВК требовалось улучшение устойчивости катализатора к углеродным отложениям. Была высказана гипотеза, что это может быть достигнуто за счет нанесения каталитически активного компонента на структурированные подложки, которые бы улучшали тепло- и массоперенос. В качестве таких подложек могут выступать теплопроводящие металлические носители (пена, фольга, сетка). Стоит отметить, что полученные в [28] результаты послужили заделом к исследовательской работе соискателя, посвященной синтезу нанесенных структурированных катализаторов на основе металлической сетки из сплава FeCrAl.

Одним из направлений современных исследований являются биметаллические катализаторы, которые в ряде случаев демонстрируют синергетический эффект, связанный с модификацией электронной структуры активных центров, улучшением дисперсности металлов и снижением энергии активации реакций [30,32,92–95]. В работе [96] было проведено исследование паровоздушной конверсии синтетического дизельного топлива, полученного

методом Фишера-Тропша, характеризующегося низким содержанием ароматических соединений и полным отсутствием серы. В исследовании использовали систему из двух последовательно расположенных каталитических слоев. Первый слой содержал Rh-Pt (1:1 масс. %) на δ - Al_2O_3 с добавками CeO_2 и La_2O_3 , а второй слой — Rh-Pt (1:1 масс. %) на CeO_2 - ZrO_2 с добавками MgO и Y_2O_3 . По мнению авторов такое расположение позволило разделить процесс на две стадии: в первом слое проходило парциальное окисление топлива, а во втором — паровая конверсия, что способствовало повышению выхода водорода. Эксперименты проводили при температурах 650–750 °C, соотношении $\text{O}_2/\text{C} = 0,34\text{--}0,45$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2\text{--}3$.

Было показано, что после второго каталитического слоя концентрация водорода в продуктах достигала 42 об. %, что было близко к равновесному, а конверсия топлива составляла 98% при $\text{O}_2/\text{C} = 0,42$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,5$. Анализ методом ТПВ показал, что Rh_xO_y , нанесенный на CeO_2 - ZrO_2 , легко восстанавливается, что связано с улучшенными редокс-свойствами этого носителя. Высокая активность системы была обусловлена наличием кислородных вакансий в CeO_2 - ZrO_2 , что способствовало эффективной активации молекул воды и кислорода. Авторы отмечали, что последовательное расположение катализаторов позволило повысить эффективность процесса и выход водорода, а использование CeO_2 - ZrO_2 в качестве носителя обеспечило дополнительную устойчивость к дезактивации.

В работе [29] был исследован процесс паровой конверсии н-додекана с добавками серы (29 и 74 ppm в виде тиофена) на катализаторе Rh-Pt/ SiO_2 - ZrO_2 . Испытания проводили при 690°C, $\text{GHSV} = 40\,910\text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,6\text{--}2,5$. При введении 29 ppm серы активность катализатора снижалась на 20% за 200 минут, а при 74 ppm — на 31% за тот же период. Высокое содержание серы приводило к увеличению количества углеродных отложений, что было подтверждено ТПО и СЭМ. Анализ методом КР-спектроскопии выявил усиление графитизации углерода, что делало его трудно удаляемым при высоких температурах. Применение превентивной регенерации катализатора воздухом позволило замедлить потерю активности. Катализатор с 29 ppm серы демонстрировал стабильную работу при циклической регенерации, что указывало на возможность использования подхода с попеременной работой реакторов для длительной эксплуатации катализатора.

Авторами работы [19] был исследован процесс ПВК дизельного топлива (шведский дизель МК-1 с низким (<5 об. %) содержанием ароматики и серы) с использованием родий-содержащих катализаторов, приготовленных методами обратной микроэмульсии (МЭ) и пропитки по влагоемкости коммерческого носителя γ - Al_2O_3 с последующим осаждением катализатора на блок из кордиерита. В итоге при вариации метода нанесения активного компонента было приготовлено 6 катализаторов, которые содержали 0.5 и 1 мас. % Rh, а также 1

мас. % Rh + 1 мас. % Pt. Испытания проводили при $T = 650^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} \approx 2,5$, $\text{O}_2/\text{C} \approx 0,49$, $\text{GHSV} = 13\,000\text{ ч}^{-1}$.

Катализаторы, полученные методом МЭ, продемонстрировали более высокую дисперсность Rh (размер частиц составлял $\sim 1,8\text{ нм}$) и большую площадь поверхности по сравнению с образцами, полученными методом пропитки. Каталитические испытания показали, что все образцы обеспечивали конверсию дизельного топлива выше 92%, но биметаллические образцы $\text{RhPt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрировали повышенное образование этилена, указывая на более высокую склонность к зауглероживанию, что и было подтверждено методом ТПО. МЭ-метод синтеза обеспечивал улучшенное распределение мелкодисперсного родия по поверхности носителя и устойчивость катализатора к углеродным отложениям, тогда как пропиточные катализаторы были склонны к накоплению сажи. Авторы пришли к выводу, что введение платины значительно снижало устойчивость катализатора к углеродным отложениям, таким образом для ПВК дизеля более предпочтительно использование монометаллического родия.

В работе [70] было проведено сравнительное исследование Pt-, Ni- и Pt-Ni-содержащих катализаторов в ПВК и ПО н-гексадекана. Авторами была приготовлена серия катализаторов на основе наночастиц Pt/Ni с разным молярным соотношением, нанесенных на различные носители, содержащие оксид церия (CeO_2 , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$). Катализаторы испытывали в диапазоне температур $600\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ при различных соотношениях $\text{O}_2/\text{C} = 0,3\text{--}0,6$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,5\text{--}3,0$. Было показано, что введение Pt к Ni способствовало повышению активности катализатора и выхода водорода по сравнению с монометаллическими образцами. Оптимальные условия для максимального выхода водорода достигались при $\text{O}_2/\text{C} = 0,4$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,5$.

На основе данных ТПВ и РФЭС было выявлено сильное взаимодействие Ni с CeO_2 за счет образования устойчивых связей Ni-O-Ce, что негативно сказывалось на восстановлении никеля, однако добавление платины снижало этот эффект. В случае $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ наблюдалось значительное улучшение каталитической активности как в монометаллических системах, так и биметаллических. Наилучшие результаты наблюдались при добавлении платины в соотношении $\text{Pt}/\text{Ni} \geq 1/9$. При этом даже небольшое добавление Pt к Ni снижало температуру восстановления NiO_x и улучшало кислородную подвижность носителя, что способствовало эффективному разрыву углеводородных связей. Было показано, что для достижения высокой стабильности и активности в процессах ПВК и ПО целесообразно использование катализаторов Pt-Ni на $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ для повышения активности в окислительно-восстановительных реакциях и снижению зауглероживания поверхности.

В работе [11] исследовали предреформинг дизельного топлива на катализаторах Ni-Me/ $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-x}$ (Me: Rh, Pt, Ru). Основное внимание было уделено оптимизации содержания Ni и влиянию добавок благородных металлов на устойчивость к отложению углерода. Катализаторы

синтезировали двумя методами: пропиткой по влагеёмкости и глицин-нитратным методом. Реакцию предреформинга проводили при температуре 500–600 °С, GHSV = 5000 ч⁻¹, H₂O/C = 2,0–3,0 с коммерческим дизелем и модельным топливом (н-додеканом).

Оптимальную активность достигали при загрузке 20 мас. % Ni, при этом более высокие загрузки (40–60%) способствовали образованию устойчивых углеродных отложений. ТПО-анализ выявил низкотемпературные (200–300 °С) и высокотемпературные (400–600 °С) формы углерода, причём последние были устойчивыми и снижали каталитическую активность. Добавка 0.5 мас. % Ru улучшала устойчивость катализатора, снижая количество сажи и обеспечивая стабильную работу в течение 2000 ч. В отличие от Ru, Rh и Pt ускоряли деградацию за счёт преобладания реакций крекинга и метанирования. Таким образом, Ni-Ru/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x} оказался наиболее предпочтительным катализатором предреформинга дизельного топлива.

Работа [9] была посвящена паровой конверсии н-додекана на биметаллических катализаторах Ru-Ni/CeO₂-Al₂O₃, синтезированных золь-гель методом. Испытания проводили в кварцевом реакторе при T = 800 °С, H₂O/C = 2,0, GHSV = 103 000 ч⁻¹. Оптимальный состав 1% Ru – 2,5% Ni/3%CeO₂/Al₂O₃ (1R2.5N3CA) демонстрировал наибольшую дисперсность Ni и минимальное зауглероживание. Добавление Ru снижало температуру восстановления Ni, улучшало распределение активных частиц и способствовало образованию Ni-Ru кластеров, что повышало активность в ПК. Анализ методом ТПО показал, что на поверхности 1R2.5N3CA формировались аморфные углеродные отложения, тогда как на 10% Ni-катализаторе присутствовал графитоподобный углерод, для удаления которого требовались высокие температуры (>800 °С).

В работе [97] была изучена паровая конверсия коммерческого дизельного топлива на катализаторах Pt, Ru и Pt-Ru/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O₂ (CGO). Катализаторы синтезировали глицин-нитратным методом. Испытания проводили при T = 800 °С, H₂O/C = 3,0, O₂/C = 0,8, GHSV = 10 000 ч⁻¹. В качестве топлива использовали коммерческий дизель (примерный состав C_{11,6}H_{19,6}) с низким содержанием ароматики и серы (<5 ppm).

Методом РФА было показано, что в свежеприготовленном образце Pt и Ru изначально внедрены в решётку CeO₂. В ходе конверсии топлива металлы мигрировали на поверхность, формируя наночастицы сплава PtRu. Анализ РФЭС подтвердил, что Pt и Ru восстанавливались в металлическую форму при продолжительной работе катализатора. По данным ТПО, PtRu-CGO проявлял устойчивость к зауглероживанию: основные пики окисления углерода наблюдались в области 200–300 °С, что указывало на образование аморфных углеродных отложений, которые легко удалялись в ходе реакции. Напротив, в Pt-CGO пики наблюдались при T>500 °С, что свидетельствовало о накоплении устойчивых графитоподобных отложений.

Ресурсные испытания (200 ч) показали, что PtRu-CGO обеспечивал полную конверсию топлива без образования углеводородов C_2^+ . При этом средний размер восстановленных частиц PtRu на поверхности оставался $\sim 3,1$ нм, тогда как у монометаллических катализаторов наблюдалось значительное укрупнение частиц (до 6,3 нм для Pt и 2,5 нм для Ru). Это объяснялось высокой устойчивостью PtRu к термическому спеканию за счёт взаимодействия Ru с носителем. Таким образом, использованный глицин-нитратный метод приготовления обеспечивал равномерное распределение активных PtRu центров, высокую устойчивость к образованию сажи и термическому спеканию.

1.4.3 Катализаторы со структурой перовскитов и пироксидов

В последние десятилетия перовскитные и пироксидные катализаторы привлекают все больше внимания в исследованиях конверсии углеводородов благодаря их высокой термостабильности, структурной стабильности, кислородной подвижности и возможности варьирования состава за счет изовалентного и гетеровалентного замещения катионов. Их уникальная кристаллическая структура (ABO_3 для перовскитов и $A_2B_2O_7$ для пироксидов) позволяет равномерно распределять активные металлы в решетке, повышая эффективность их использования [8,10,21,23,80,98–102].

В работе [21] были исследованы пироксидные $La_{1,89}Ca_{0,11}Zr_{1,75-x}Rh_xY_{0,25}O_{7-y}$, (содержание Rh=1–3 мас. %) катализаторы, синтезированные модифицированным методом Печини. Исследование проводили в условиях ПО тетрадекана при $T = 900^\circ C$, $O_2/C = 0,6$ и давлении 0,23 МПа. Максимальная степень конверсии топлива составила 98% на образце, содержащем 1 мас. % родия. Дальнейшее увеличение содержания Rh способствовало усилению взаимодействия металла с кислородом решетки, что снижало концентрацию кислородных вакансий и ухудшало удаление образующегося в процессе реакции углерода. Со временем это приводило к накоплению углеродных отложений на поверхности катализатора, блокировке пор и постепенному снижению конверсии топлива.

Авторами работы [61] был исследован процесс паровоздушной конверсии н-додекана на перовскитных катализаторах $LaFeO_3$, модифицированных в различных соотношениях Ce, Co и Pd. Катализаторы синтезировали глицин-нитратным методом и тестировали при $T = 800^\circ C$, $H_2O/C = 2,0$, $O_2/C = 0,38$. Лучшие результаты показал образец $La_{0,95}Ce_{0,05}Fe_{0,77}Co_{0,17}O_3$, обеспечивший конверсию топлива 96,5% и минимальное содержание метана в продуктах.

Рутений-содержащие катализаторы $LaCo_{1-x}Ru_xO_3$, приготовленные золь-гель методом были исследованы в паровоздушной конверсии дизельного топлива (содержание серы составляло 22 ppm) [103]. Эксперименты проводили при $T = 750^\circ C$, $H_2O/C = 3$, $O_2/C = 0,5$, GHSV = 20 000 ч⁻¹. Максимальную конверсию дизельного топлива (98%) достигали при замещении 40%

Co на Ru. Повышенное содержание рутения способствовало устойчивости катализатора к углеродным отложениям.

В работе [104] был исследован процесс парциального окисления модельной смеси (70 мас. % н-додекана + 30 мас. % 1-метилнафталина с добавкой 1000 ppm диметилдисульфида) на перовскитных $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{3-x}$ (LSCR) и $\text{Sm}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{Cr}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_{3-x}$ (SBCR) катализаторах с низким содержанием рутения, синтезированных глицин-нитратным методом. Активность перовскитов сравнивали с 3 мас. % Ru/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-x} (Ru/CGO). При тестировании образцов на устойчивость к сере, конверсия н-додекана при T = 800 °C на Ru/CGO составила 90%, а на LSCR и SBCR снижалась до 70% с образованием легких углеводородов C₂₊ в составе реформата. В парциальном окислении смеси додекана и метилнафталина катализатор Ru/CGO также оказался более активным, чем перовскитные образцы.

В работе [26] были исследованы Rh-содержащие катализаторы на основе пироклора La₂Zr₂O₇, модифицированные переходными металлами (Mn, Fe, Co). Катализаторы синтезировали золь-гель методом. Во всех образцах содержание родия не превышало 2,2 мас. %. Данные РФА и КР-спектроскопии подтвердили формирование пироклорной структуры, при этом также присутствовало небольшое количество перовскита LaRhO₃ (<10%). Введение Co, Fe и Mn увеличивало параметр решетки, свидетельствуя о замещении Zr⁴⁺ на катионы Mn²⁺, Fe²⁺ и Co²⁺. Анализ методами H₂-ТПВ и O₂-ТПД показал, что добавление Fe увеличивало концентрацию кислородных вакансий, что в дальнейшем могло способствовать активации молекул воды и удалению углеродных отложений в ходе реакции. Каталитические испытания проводили в кварцевом реакторе при T = 850 °C, H₂O/C = 3,0, GHSV = 10 000 ч⁻¹.

Катализаторы были исследованы в ПК как на чистом гексадекane, так и с добавкой серы. Катализатор Fe-LaZrRh продемонстрировал наибольшую устойчивость к сере и углеродным отложениям: содержание H₂ в продуктах достигало 70,4% (при работе без серы) и 68,7% (при работе с серой). Кроме того, по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) содержание серы в отработанном Fe-LaZrRh было минимальным (0,011%), что свидетельствовало о подавлении образования серосодержащих соединений на поверхности носителя, в том числе и с родиом. Длительные испытания (70 ч) показали, что Fe-LaZrRh сохранял стабильность без потери активности, в отличие от других катализаторов, где наблюдалась дезактивация. Конверсия н-гексадекана оставалась на уровне ~99,6%, а состав реформата практически не изменялся. Среднее содержание H₂ составляло 68,6%, CO – 19,3%, CH₄ – 0,9%, CO₂ – 11,2%, что было близко к равновесным значениям. РФЭС-анализ подтвердил, что Fe-LaZrRh содержал наибольшее количество электрон-дефицитных Rh-центров, что препятствовало адсорбции серы и образованию устойчивых Rh-S соединений, а также увеличивало концентрацию кислородных вакансий, ускоряя окисление углеродных отложений.

В работе [105] были исследованы двойные перовскитные катализаторы $\text{La}_2\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{5+\delta}$ (LCF) (где $x = 1,5, 1, 0,5$) в паровой конверсии *n*-гексадекана с добавкой 50 ppm тиафена. Катализаторы синтезировали модифицированным золь-гель методом, добавляя нитраты предшественников в разном соотношении (LCF-1 ($x = 1,5$), LCF-2 ($x = 1$), LCF-3 ($x = 0,5$)). Испытания проводили при $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3,0$, $\text{GHSV} = 20\ 000\ \text{ч}^{-1}$.

По данным РФА и СЭМ, структура двойного перовскита предотвращала агломерацию активных частиц, обеспечивая равномерное распределение Co и Fe. Сравнение $S_{\text{БЭТ}}$ показало, что максимальная удельная поверхность ($8,64\ \text{м}^2/\text{г}$), наблюдавшаяся у образца LCF-2 ($\text{La}_2\text{CoFeO}_{5+\delta}$), обеспечивала лучшую активность в ПК ГД. РФЭС-анализ подтвердил присутствие $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ на поверхности, которые способствовали образованию кислородных вакансий и улучшению мобильности кислородных ионов.

Наиболее активным оказался LCF-2, обеспечивший 90% конверсию *n*-гексадекана и высокий выход H_2 . При 40-часовых испытаниях LCF-2 долго сохранял стабильность, после чего наблюдалось постепенное снижение выхода H_2 из-за накопления углерода. ТГА-анализ показал, что углеродные отложения ($<1\ \text{мас. \%}$) были аморфными и легко газифицировались. СЭМ-анализ подтвердил, что структура катализатора оставалась пористой без значительных изменений.

Таким образом, следует отметить, что перовскиты и пироксиды в реакциях конверсии углеводородов демонстрируют относительно высокую активность и устойчивость к спеканию, но при этом имеют ряд ограничений, которые ставят под вопрос их перспективность. Основными проблемами остаются сложность методов их приготовления, а также низкая удельная поверхность. В совокупности это затрудняет их применение на практике. Кроме того, в литературе недостаточно данных о нанесении таких катализаторов на структурированные носители, а также данных о сравнении их эффективности с другими катализаторами на основе благородных металлов, закрепленных, например, на смешанных оксидах церия. Дополнительные исследования в этом направлении могли бы прояснить потенциал перовскитных и пироксидных систем как катализаторов для конверсии моторных топлив в синтез-газ.

1.4.4 Структурированные катализаторы

Одними из ключевых недостатков порошковых и гранулированных катализаторов являются неэффективный тепло- и массоперенос в каталитическом слое, низкая механическая прочность и высокое гидродинамическое сопротивление, приводящее к перепадам давления и сокращению срока службы катализатора. Одним из решений этих проблем является использование структурированных катализаторов, где активный компонент наносится на металлическую или керамическую подложку с развитой системой транспортных каналов, обеспечивающей улучшенную циркуляцию реакционной смеси [15,20,22,24,50,106–115].

В качестве таких подложек применяются керамические блоки из кордиерита [20,41,50] и карбида кремния [108,109], а также металлические носители из фольги, пены или металлической сетки различных высокотемпературных сплавов (FeCrAl или NiCrAl) [15,24,106,110,112,115]. Такие материалы обеспечивают более равномерный температурный профиль, снижают гидродинамическое сопротивление и повышают устойчивость катализатора к механическим нагрузкам, что делает их перспективными для применения в процессах каталитической конверсии углеводородов.

Было неоднократно показано при проведении лабораторных исследований, что Rh- и RhPt-содержащие керамические блочные катализаторы превосходят по активности, селективности и стабильности гранулированные и порошковые катализаторы в ПВК дизеля. Поэтому неудивительно, что нанесенные на кордиеритовые блоки RhPt/Al₂O₃-CeO₂ коммерческие катализаторы (Umicore AG&Co. KG) были использованы при проведении пилотных испытаний более чем десятка вариантов топливных процессоров, выполненных исследовательской командой из Forschungszentrum Jülich [41,116–119].

В работе [20] было показано, что использование структурированного носителя из кордиерита значительно повышало активность катализатора при проведении экзотермической реакции парциального окисления дизельного топлива, обеспечивая лучшее распределение тепла по длине блока.

Для уменьшения температурных неоднородностей при проведении паровоздушной конверсии дизеля, возникающих из-за высокого экзотермического эффекта реакций окисления, преимущественно протекающих в лобовом слое (фронтальной части каталитического блока), и высокой эндотермичности реакций паровой и углекислотной конверсии, которые идут в его хвостовой части, предлагалось вместо кордиеритовой керамики использовать металлическую основу – фехрелевую сетку, обладающую более высокой теплопроводностью. В работах исследователей из ИК СО РАН [112,115,120] был предложен метод выращивания кристаллов оксида алюминия на поверхности FeCrAl, что существенно улучшало адгезионные свойства покрытия и предотвращало его растрескивание и отслаивание. Формируемый слой Θ -Al₂O₃ обладал высокой удельной поверхностью и служил надежной основой для дальнейшего нанесения активных компонентов.

Стоит отметить, что в ИК СО РАН ранее проводились исследования ПВК дизельного топлива на структурированных катализаторах из фехрелевой фольги [114]. В ходе экспериментов изучалось влияние различных активных компонентов (Co, Mn, Rh, BaO, La₂O₃/Al₂O₃, SiO₂), нанесенных на цилиндрические блоки из FeCrAl. Наиболее активным компонентом оказался родий, катализатор на его основе демонстрировал повышенную устойчивость к сажеобразованию. На основе полученных экспериментальных данных была разработана

математическая модель, согласно которой скорость ПВК контролировалась межфазным массообменом, а распределение потоков углеводородов между реакцией полного окисления и паровой конверсией зависело от локальной концентрации кислорода и констант скорости реакций. Полученные результаты [112,114,115] послужили отправной точкой для данной научно-исследовательской работы, начатой в 2019 году.

Стоит отметить, что зарубежные авторы только в 2024 году [24] повторили вышеупомянутый подход по нанесению слоя оксида алюминия на металлические пену из сплава FeCrAl. Нанесенный катализатор Rh/Al₂O₃/FeCrAl демонстрировал высокую устойчивость к спеканию и закоксовыванию при ПК толуола. В работе было отмечено, что низкое аэродинамическое сопротивление и высокая теплопроводность системы способствовали эффективному получению синтез-газа.

В целом можно отметить, что масштабирование катализаторов, разработанных в лабораторных условиях, путем их нанесения на структурированные носители остается недостаточно изученным, и лишь немногие исследования дошли до этого этапа. Это подчеркивает актуальность проведения работ в данном направлении, поскольку структурированные катализаторы обладают существенными преимуществами перед порошковыми и гранулированными аналогами — они обеспечивают улучшенный тепло- и массообмен, снижают гидродинамическое сопротивление и повышают механическую устойчивость, что делает их перспективными для промышленного применения в процессах конверсии углеводородов.

1.5 Заключение по обзору литературы

Подводя итоги проведенного анализа литературы, следует отметить, что наиболее перспективными процессами для конверсии тяжелых углеводородов, включая дизельное топливо, являются паровая (ПК) и паровоздушная конверсия (ПВК). Парциальное окисление (ПО) не является оптимальным методом, так как приводит к образованию углеродных отложений, спеканию активного компонента и низкому выходу водорода. ПК позволяет получать смеси с высоким содержанием H₂, однако требует подвода большого количества тепла и воды, что усложняет техническую реализацию процесса. В этом отношении ПВК оказывается наиболее перспективной, так как в ходе реакции в лобовой зоне катализатора протекают быстрые экзотермические процессы с участием кислорода воздуха, сопровождающиеся генерацией тепла, необходимого для протекания медленных эндотермических реакций с участием водяного пара по всей длине каталитического слоя.

Оптимальные рабочие параметры ПК и ПВК зависят от природы сырья, состава катализатора и его формы. Наиболее подходящий температурный интервал находится в диапазоне 700–850°C, при этом H₂O/C = 2,5-3 в ПК и H₂O/C = 2-2,5, O₂/C = 0,4–0,7 в ПВК

обеспечивают наилучший баланс между конверсией топлива и предотвращением образования углерода. При выборе режимов необходимо учитывать, что низкое соотношение H_2O/C и O_2/C увеличивает риск зауглероживания, а избыток кислорода в ПВК может привести к спеканию активного компонента и снижению выхода синтез-газа.

Ключевой проблемой остается дезактивация катализаторов, вызванная образованием углеродных отложений, отравлением серой и спеканием активных частиц. Быстрое зауглероживание происходит при наличии в топливе ароматических и серосодержащих соединений, что ведет к блокировке активных центров. Отравление серой особенно критично для никель-содержащих катализаторов. Спекание активного компонента приводит к уменьшению удельной поверхности катализатора и снижению его эффективности.

Никелевые катализаторы широко используются в исследованиях из-за низкой стоимости и относительно высокой активности, но требуют модификации путем введения различных промоторов или создания биметаллических систем (Ni-Rh, Ni-Ru) для повышения эффективности.

Родиевые катализаторы демонстрируют наибольшую активность и стабильность в процессах ПК и ПВК, особенно при нанесении на смешанные оксиды CeO_2-ZrO_2 , которые обеспечивают высокую кислородную подвижность, термическую стабильность и сильное взаимодействие с активным металлом, предотвращая его агломерацию. Это делает их предпочтительными для создания стабильных высокоактивных каталитических систем.

Помимо традиционных катализаторов на основе благородных и переходных металлов, значительный интерес представляют пироклорные и перовскитные катализаторы, обладающие высокой термической стабильностью, кислородной подвижностью и устойчивостью к сере. Введение Ru, Rh и Sr в структуру таких оксидов повышает их активность и устойчивость к зауглероживанию. Однако ключевой проблемой остается сложность их нанесения на структурированные носители, особенно на сетчатые металлические катализаторы из сплава FeCrAl. Из-за особенностей традиционных методов синтеза пироклорных и перовскитных фаз возникает неоднородность покрытия, растрескивание и низкая адгезия к металлическим подложкам. Это ограничивает их использование в структурированных катализаторах, требуя разработки альтернативного метода приготовления, обеспечивающего надежное закрепление оксидных структур на поверхности носителя.

Нанесение активного компонента катализатора на теплопроводящие подложки необходимо для снижения температурных неоднородностей, которые могут ускорять зауглероживание и приводить к дезактивации. В процессе ПВК дизеля из-за экзотермических окислительных реакций фронтальная часть катализатора перегревается, в то время как в хвостовой зоне, где идут эндотермические реакции паровой и углекислотной конверсии,

температура снижается. Для устранения неоднородности температурного поля весьма многообещающим является подход по использованию структурированных металлических носителей с высокой теплопроводностью. Одними из типов таких носителей может выступать фехралева сетка, которая выпускается российской промышленностью и доступна в различных модификациях.

Однако, поскольку блок, представляющий собой свёрнутую в цилиндр сетку, имеет слишком большое соотношение объём/поверхность, то традиционные методы осаждения оказываются неудовлетворительными (осадок гидроксидов металлов выпадает в растворе и не закрепляется на поверхности сетки). Неудовлетворительным является и метод окунания блока в суспензию оксидов, поскольку при этом за счёт капиллярных сил осадком забиваются ячейки сетки.

Стоит отметить, что в литературе встречается ограниченное количество исследований, проведенных с использованием реального коммерческого дизельного топлива. Большинство исследований проводятся на алифатических углеводородах (гексадекан, тетрадекан, декан) и их смесях с ароматическими углеводородами (бензол, толуол, о-ксилол, нафталин). Еще одним пробелом является недостаток исследований на структурированных катализаторах, большинство работ проводится на порошковых и гранулированных системах.

На основании литературного анализа были сделаны следующие выводы:

- Преобразование дизельного топлива в синтез-газ — актуальное направление, особенно в контексте питания топливных элементов. Однако исследования преимущественно ориентированы на порошковые катализаторы и модельные углеводороды.
- Структурированные катализаторы на основе сплава FeCrAl демонстрировали улучшенные тепломассообменные характеристики и механическую устойчивость, однако масштабирование таких систем находится на ранней стадии.
- Основные проблемы, ограничивающие применение катализаторов в паровоздушной конверсии дизельного топлива, связаны с их дезактивацией — в первую очередь, отложениями серы и углерода.
- Использование смешанных оксидов Ce-Zr за счет высокой подвижности кислорода способствует повышению стабильности и устойчивости катализаторов.
- Существует потребность в катализаторах, способных конвертировать различные сорта дизельные топлива, обеспечивающих высокие удельные характеристики получения синтез-газа без побочных продуктов для работы в компактных энергоустановках.

Таким образом, с учетом выявленных пробелов в данном научном направлении, в рамках настоящего диссертационного исследования разрабатывались новые подходы к синтезу и

исследовались свойства структурированных катализаторов состава $\text{Me/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$) в условиях ПК и ПВК модельных и реальных топлив.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Приготовление катализаторов

Приготовление структурированного носителя $Ce_{0,75}Zr_{0,25-x}Ln_xO_{2-\delta}-\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$ ($Ln = Gd, La, Pr$)

Этап 1. Формирование структурного блока.

В качестве структурированного носителя использовали металлическую сетку из нержавеющей фехральной стали (марка стали X23Ю5Т, размер ячейки 0,5 мм, диаметр проволоки 0,25 мм, ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Сталь содержала, мас. %: Cr – 22,15, Al – 5,1, суммарное содержание C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si – 1,0, остальное – Fe. Сетка предварительно была отмыта от технической смазки. В экспериментах использовали блоки сотового типа, состоящие из гофрированных и плоских сеток, скрученных в спираль Архимеда, а затем сваренные точечной сваркой. Заготовки подвергали термическому обжигу в муфельной печи 12 часов при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, что способствовало формированию слоя $\alpha-Al_2O_3$ на поверхности металла.

Этап 2. Формирование слоя $\Theta-Al_2O_3$.

Для увеличения адгезионных свойств поверхности формировали покрытие $\Theta-Al_2O_3$ на поверхности отоженной сетки в соответствии с методикой, приведённой в работе [120]. Методика заключалась в осаждении гидроксида алюминия на поверхности слоя $\alpha-Al_2O_3$ из пересыщенного раствора алюмината натрия. В качестве источника алюминия применяли мелкоизмельченную алюминиевую фольгу высокой чистоты (99,9 %). Фольгу растворяли в растворе NaOH с концентрацией 0,5 М, при этом массу алюминия подбирали таким образом, чтобы содержание $\Theta-Al_2O_3$ составляло около 4-5 % от массы блока. Осаждение проводили при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Полученные образцы отмывали от остатков щелочи, сушили на воздухе, а затем прокаливали при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 часов для получения подложки состава $\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$, обозначенной далее, как FCA.

Этап 3. Формирование носителя $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}$.

Исходная методика нанесения слоя активного оксида $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}$ (CZ) на поверхность блока заключалась в смачивании поверхности подложки раствором нитратов церия и циркония с последующими сушкой, разложением нитратов металлов до их оксидов при $700-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и прокаливанием конечного образца при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ на воздухе. Покрытие FCA пропитывали насыщенным раствором $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (х. ч., АО «Реахим») и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а., АО «Реахим») (мольное соотношение $Ce/Zr = 3$) в течение 7 последовательных стадий с промежуточной термической обработкой при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 минут и окончательным прокаливанием при той же температуре в течение 30 минут. Таким образом, был получен

структурированный носитель $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, обозначенный далее, как CZ/FCA (результаты исследований катализаторов с использованием синтезированных таким способом носителей, обсуждаются в Разделах 3.1, 3.2, 3.3, 4.1, 4.2, 5.1, 5.3).

Модифицированная методика нанесения активного оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ на структурированную подложку заключалась в соосаждении на поверхность структурированного блока оксидов церия и циркония из водного раствора их нитратов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., АО «Реахим») и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{-}8\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а., АО «Реахим») при гомогенном гидролизе аммиаком. Для этого структурированный блок с нанесенным слоем $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитывали водным раствором нитратов церия и циркония с концентрациями 0,75 и 0,25 М, далее избыток раствора отделяли с помощью центрифуги, блок помещали в водный раствор аммиака с массовым содержанием 12,5 % на 2 минуты, после чего извлекали и помещали в сушильный шкаф при 80 °С для удаления избыточной воды в течение 5 минут. Эти операции по пропитке и осаждению повторяли в общей сложности 7-8 раз до привеса в 7 мас. %. При последней пропитке блок оставляли в растворе осадителя для дальнейшего старения в течение 24 ч. Далее образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, высушивали при 80 °С и прокаливали при 800 °С в течение 1 часа. Таким образом, был получен структурированный носитель $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, обозначенный далее, как CZ/FCA-mod (результаты исследований катализаторов с использованием синтезированных таким способом носителей, обсуждаются в Разделах 5.1, 5.2, 5.3, 6.2).

Приготовление допированных структурированных носителей $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, где ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$).

Для исследования влияния допирующих добавок Gd, La, Pr на каталитические свойства структурированных катализаторов были приготовлены образцы $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, где ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$), обозначенные далее, как CZG/FCA, CZL/FCA, CZP/FCA соответственно. Для их приготовления использовали вышеописанную модифицированную методику нанесения оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$, только кроме нитрата церия и циркония пропиточный раствор содержал Gd - $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., АО «Реахим») или La - $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч., АО «Реахим») или Pr - $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (х. ч., АО «Реахим») в концентрациях 0,75 и 0,2 М и 0,05М соответственно. Результаты исследований катализаторов с использованием синтезированных таким способом носителей, обсуждаются в Разделе 5.3.

Нанесение активного компонента (Rh или Pt) на структурированный носитель.

Нанесение Pt и Rh осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения [28]. В качестве предшественника Rh использовали $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч., ТУ 2625-047-00205067-2003,

ОАО «Аурат»). Для приготовления Rh-содержащих катализаторов раствор Na_2CO_3 добавляли к водному раствору RhCl_3 в мольном соотношении $\text{Na}/\text{Cl} = 1$, затем структурированный блок помещали в этот раствор и нагревали до 80°C при перемешивании, чтобы получить гидроксид родия, закрепленный на поверхности структурированного носителя.

В качестве предшественника Pt использовали $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (содержание Pt 46,5 %, ТУ 2625-097-00196533-2006, ОАО «Красноярский завод цветных металлов имени В. Н. Гулидова»). Для приготовления катализатора Pt/CZ/FCA раствор Na_2CO_3 добавляли к водному раствору $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в мольном соотношении $\text{Na}/\text{Cl} = 1$, затем структурированный блок помещали в этот раствор и нагревали до 80°C при перемешивании, чтобы получить гидроксид платины, закрепленный на поверхности структурированного носителя.

Для приготовления катализатора с эквимольным содержанием родия и платины проводили их одновременное нанесение по вышеописанной методике. После осаждения гидроксидов платины и родия структурированные катализаторы были восстановлены в потоке смеси 5-10 об. % H_2 в N_2 при 250°C в течение 30 минут. Размеры и состав полученных структурированных катализаторов представлены в Таблице 2.1.1. На Рисунке 2.1.1 представлена обобщенная схема синтеза структурированных катализаторов.

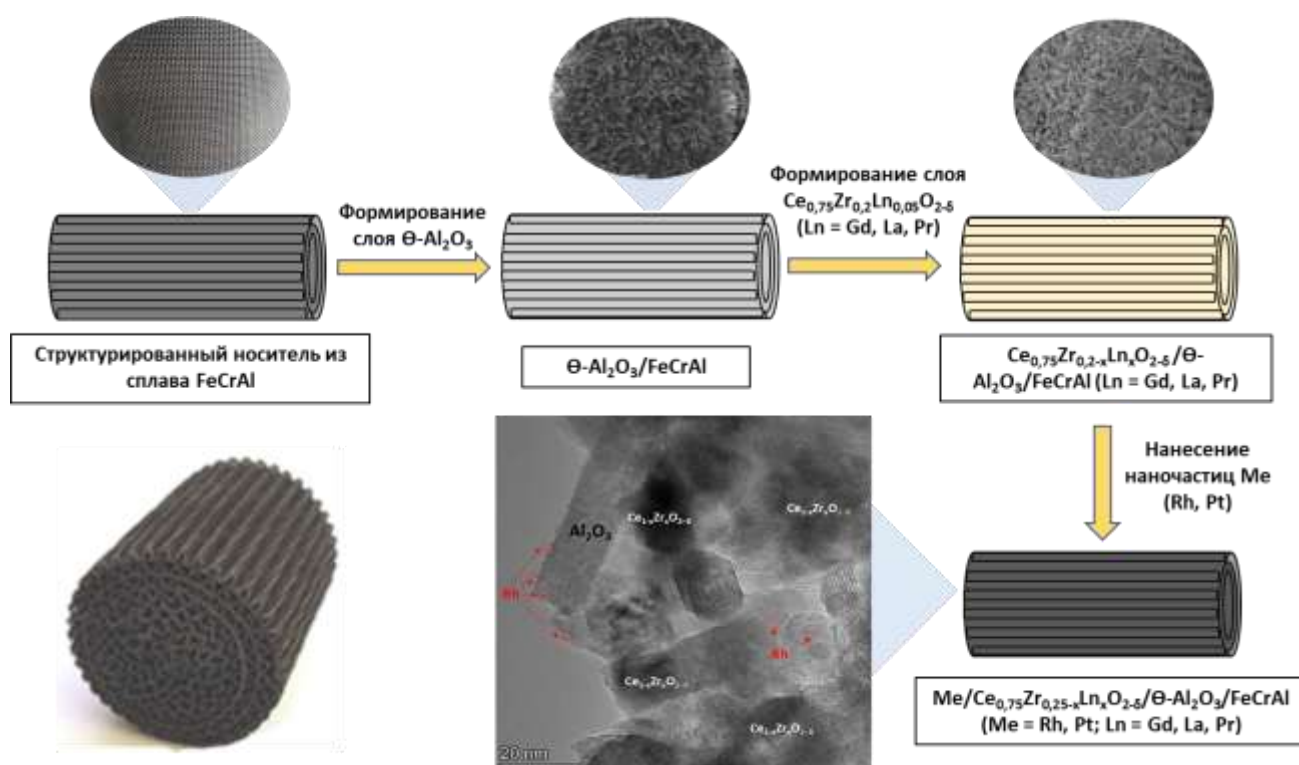


Рисунок 2.1.1 - Схема синтеза структурированных $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta} - \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh, Pt}; \text{Ln} = \text{Gd, La, Pr}$) катализаторов.

Таблица 2.1.1 – Размер и состав катализаторов.

Катализатор	Диаметр , мм	Длина, мм	Масса, г	Содержание, мас. % (FeCrAl – баланс)				Раздел диссертации
				Rh	Pt	CZ/CZL n	Θ-Al ₂ O ₃	
Rh/CZ/FCA-1	18	60	13,42	0,24		6,31	5,53	3.1, 3.2, 4.1, 4.2
Rh60	18	60	14,92	0,24		6,52	6,02	3.3, 3.4
Rh20	18	20	5,16	0,24		6,61	5,21	3.3, 3.4
Rh10	18	10	3,12	0,24		8,43	6,12	3.3, 3.4
Rh/CZ/FCA-2	17	50	10,83	0,24		6,44	3,62	5.1
Rh/CZ/FCA- mod	17	50	10,82	0,24		6,55	3,81	5.1
Rh50	17	50	9,25	0,06		5,54	3,98	5.2
Rh-Pt50	17	50	9,42	0,06	0,12	5,81	3,88	5.2
Rh40	17	40	7,46	0,06		5,74	3,95	5.2
Pt10	17	10	1,85		0,12	5,51	4,04	5.2
Rh/CZ/FCA- mod-2	17	50	10,51	0,12		5,82	4,53	5.3
Rh/CZG/FCA	17	50	10,21	0,12		5,81	4,64	5.3
Rh/CZL/FCA	17	50	10,03	0,12		5,93	4,75	5.3
Rh/CZP/FCA	17	50	11,68	0,12		5,97	4,77	5.3
Rh/CZG/FCA- тп	40	60	60,56	0,12		6,02	4,02	6.1–6.2

2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов

Фазовый состав структурированных катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА¹). Дифракционная картина была получена с фрагмента, вырезанного из структурированного катализатора. Для проведения анализа использовали специальный держатель, в котором размещали фрагмент катализатора. Анализ проводили на приборе ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, США) с использованием излучения CuK_α. Измерения осуществляли в диапазоне углов 2θ от 20 до 80° с шагом 0,05° и временем накопления сигнала 5 секунд. Количественный фазовый анализ методом Ритвельда проводили с помощью программного обеспечения TOPAS v4.2. Размеры ОКР рассчитывали по уравнению Шеррера. Анализ полученной дифракционной картины проводили с использованием базы данных ICDD PDF-2.

Изучение морфологических особенностей поверхности приготовленных образцов структурированных носителей и катализаторов проводили методом сканирующей электронной

¹ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Шефер К.И. за помощь в проведении этого исследования.

микроскопии (СЭМ²). Для проведения исследований использовали сканирующий электронный микроскоп SM-6460 LV (JEOL, Япония). Химический состав поверхности был исследован при помощи энергодисперсионного микроанализа (EDX) с использованием приставки INCAEnergy-350. Для анализа с помощью ножниц для металла из структурированного катализатора вырезали фрагмент. Таким образом, исследуемый образец представлял собой сетку с нанесенными на него слоями носителя, содержащих активный металл. Микрофотографии были получены в режиме детекции вторичных электронов при увеличении до 1000 раз.

Структурированные катализаторы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ³) высокого разрешения и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в темном поле (СПЭМ) на микроскопах JEM-2010 (JEOL, Токио, Япония), JEM-2200FS (JEOL, Токио, Япония) и Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, Нидерланды) с двухкорректорной системой регуляции астигматизма с ускоряющим напряжением 200 кВ. Перед исследованием с поверхности металлической сетки – структурной основы катализаторов механически счищали небольшое количество каталитического покрытия. Спиртовые суспензии образцов диспергировали ультразвуком и наносили на подложки, покрытые углеродной пленкой с сетью отверстий.

Анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС⁴) осуществляли с использованием фотоэлектронного спектрометра KRATOS ES300. В качестве анализируемых образцов использовали фрагменты сеток размером 1*2 см. Образцы сеток для анализа приклеивали на двусторонний кремниевый скотч. В качестве первичного излучения применяли K_α линию магния с энергией фотонов 1253,6 эВ. Мощность рентгеновского излучения составляла 170 Вт. Калибровку прибора осуществляли по положению максимума линий Au4f_{7/2} и Cu2p_{3/2} при 84,0 и 932,7 эВ для массивных металлических золота и меди, соответственно. Внутреннюю калибровку спектров проводили по положению пика U''' в спектрах Ce 3d.

После проведения каталитических испытаний в катализаторы исследовали методом температурно-программируемого окисления (ТПО⁵) для выявления образований углерода. Исследования проводили с помощью термомикровесов TG209 F1 Libra в газовом потоке, состоящем из O₂ (6 об. %) и He. Из полученных результатов рассчитывали скорость образования углерода на поверхности каталитического покрытия (Me/CZLn/Al₂O₃) - V_c (мг_c·г_{кат}⁻¹ч⁻¹). Для

² Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Супруну Е.А. за помощь в проведении этого исследования.

³ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за помощь в проведении этого исследования.

⁴ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Свинцицкому Д.А. за помощь в проведении этого исследования.

⁵ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Беляеву В.Д. за помощь в проведении этого исследования.

исследования процессов удаления углерода, образовавшегося в ходе проведения каталитических экспериментов, результаты которых обсуждаются в Разделе 4.1, проводили окислительную регенерацию катализатора кислородом воздуха или водяным паром со скоростью нагрева печи реактора 10 °С/мин от 350 до 750 °С в потоке смеси 20 об. % O₂ + 80 об. % Ar или 75 об. % H₂O + 25 об. % Ar. Концентрацию образующихся продуктов определяли с помощью масс-спектрометра QMC-200 (Stanford Research Systems, США).

2.3 Методика проведения каталитических испытаний структурированных катализаторов.

Лабораторные испытания.

Лабораторные испытания ПК и ПВК модельных топлив (о-ксилол, н-гексадекан, нафталин, 1-метилнафталин, ООО «Компонент-Реактив», Россия) и дизельного топлива (ПАО Газпромнефть, Россия) проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора в диапазоне температур 650-800 °С при атмосферном давлении, схема лабораторной установки и реактора представлена на Рисунке 2.3.1. В экспериментах испарение топлива происходило на поверхности медной пены при T = 350 °С, размещенной в области испарителя топлива. Водяной пар, нагретый в испарителе до T = 150 °С попадал в зону испарения топлива, где происходило их смешение. Воздух подавали через трубку, расположенную в центре реактора, которая заканчивалась за 3 см до лобового слоя катализатора. Для перемешивания реагентов реактор был оснащен специальными смесителями с лопастной структурой, которые фиксировались на коаксиально расположенном термопарном кармане непосредственно перед катализатором. Температуру реакции измеряли хромель-алюмелевыми (К-тип) термопарами, размещенными в начале (T_{лоб}) и конце (T_{хвост}) слоя катализатора. Непрореагировавшие воду и углеводороды конденсировали с помощью холодильника и собирали в колбе-приемнике. Конверсию топлива определяли гравиметрически каждый час на аналитических весах с точностью ±0,001 г по следующему уравнению:

$$X_{\text{топлива}} (\%) = \frac{V \cdot t - m}{V \cdot t} \cdot 100, \text{ где } t - \text{ время сбора пробы (ч), } V - \text{ входной массовый поток топлива (г} \cdot \text{ч}^{-1}\text{), } m - \text{ масса (г) непрореагировавшего топлива.}$$

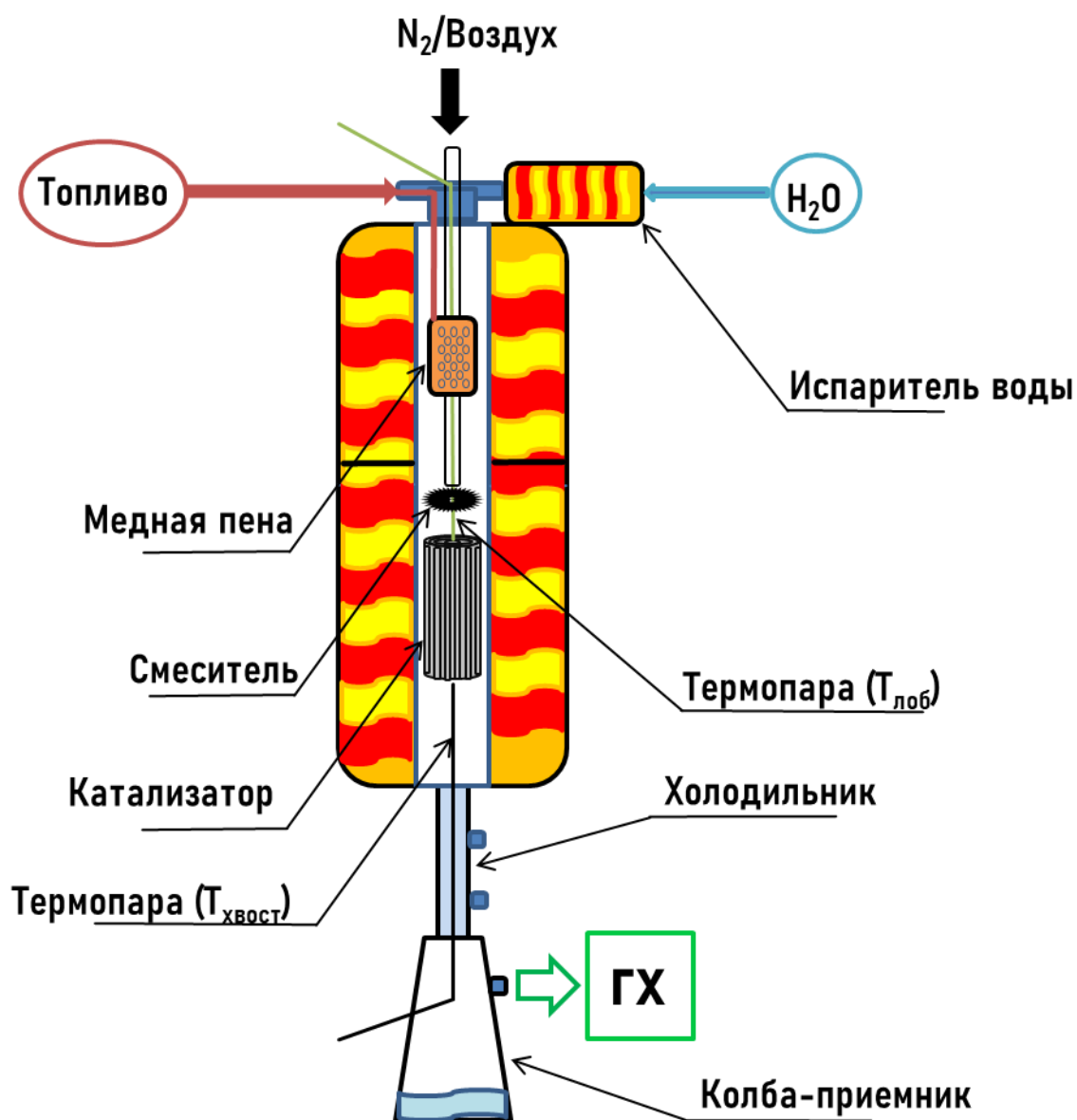


Рисунок 2.3.1 - Схема лабораторной установки.

Пилотные испытания топливного процессора.

Укрупненные испытания проводились на коммерческом дизельном топливе (ПАО Газпромнефть, Россия) в макете топливного процессора, включающего в себя каталитический реактор с катализатором состава Rh/CZG/FCA-тп, испаритель воды, пароперегреватель, дизельную горелку и холодильник (Рисунок 2.3.2).

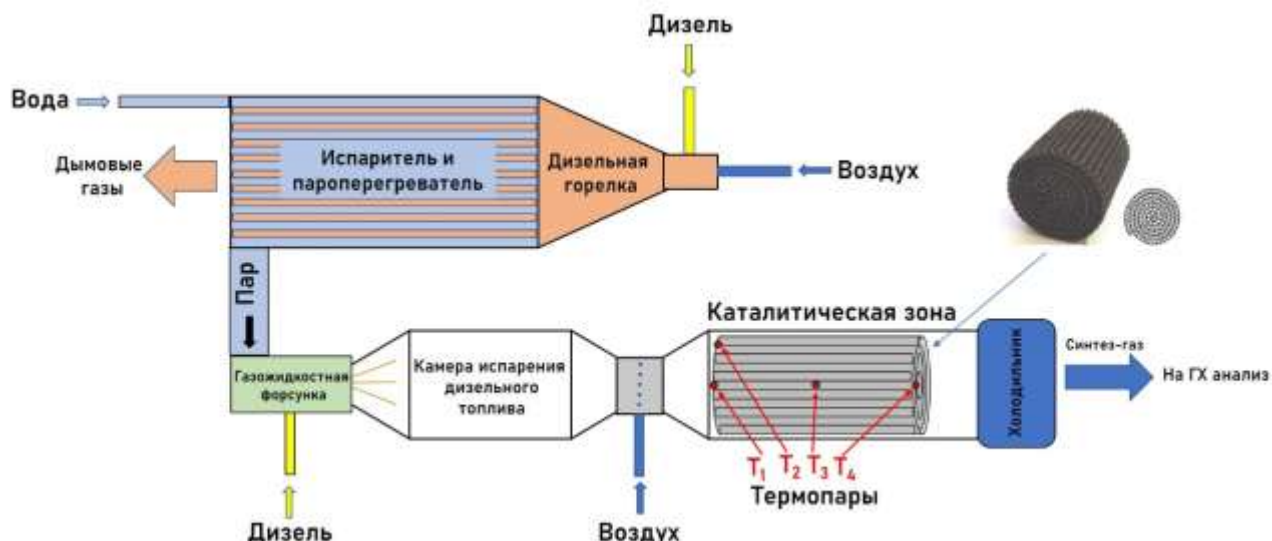


Рисунок 2.3.2 - Общий вид топливного процессора ПВК ДТ.

Созданный макет имел следующие конструктивные особенности:

- Для лучшего испарения и смешения пародизельной смеси, впрыск жидкого дизельного топлива осуществляли в поток перегретого водяного пара с помощью форсунки;
- Конструкция камеры испарения минимизировала контакт реагентов с металлической стенкой для избегания побочных процессов;
- Воздух подавали тангенциально через точечные каналы в непосредственной близости к слою катализатора, обеспечивая высокоэффективное смешение и минимизацию газофазных побочных реакций.

Все компоненты топливного процессора были выполнены из жаропрочной стали и покрыты теплоизоляцией для уменьшения тепловых потерь. Водяной испаритель и пароперегреватель представляли из себя теплообменник змеевикового типа. Для генерации тепла, необходимого для их функционирования была использована дизельная горелка, оснащенная свечой накаливания. Дымовые газы дизельной горелки нагревали пароперегреватель, в который подавали воду со скоростью 240 г/ч. Температура пара на выходе из теплообменника составляла 600-700 °С. Жидкое дизельное топливо и перегретый пар подавали в реактор через газожидкостную форсунку с диаметром сечения сопла 0.5 мм. Воздух подавали в риформер через точечные каналы, расположенные тангенциально. Температуру внутри каталитического модуля измеряли четырьмя хромель-алюмелевыми термопарами (T_1 , T_2 , T_3 , T_4), места их расположения схематично показаны на Рисунке 2.3.2. Перед запуском реакции ПВК катализатор нагревали потоком перегретого пара, контролируя достижение заданной температуры $T_1=320$ °С по показаниям термопары, установленной в центре каталитического блока. После достижения этой температуры начинали подачу сначала дизельного топлива, а затем воздуха.

Условия проведения экспериментов приведены в Таблице 2.3.1. Объемные скорости приведены при н. у.

Таблица 2.3.1 – Условия проведения экспериментов.

Эксперимент	Процесс	Тип топлива*	H ₂ O/C	O ₂ /C	GHSV, ч ⁻¹	T _{печи} , °C	Раздел
1	ПВК	ГД	2,7	0,4	14000–30000	750	3.2
2	ПВК	ДТ	2,5	0,4	14000–30000	750	3.2
3	ПВК	ГД	2,6	0,4	20000–120000	650–750	3.3
4	ПВК	ГД	2,6	0,4	20000–120000		3.3
5	ПВК	ГД	2,6	0,5	22000–132000		3.3
6	ПВК	ГД	2,6	0,6	24000–144000		3.3
7	ПК	ГД	3,0		10000–60000	700–800	3.3
8	ПВК	Смесь 1	2,6	0,4	20000–120000	750	3.4
9	ПВК	Смесь 2	2,6	0,4	20000	750	3.4
10	ПВК	Смесь 3	2,6	0,4	20000	750	3.4
11	ПВК	ГД	2,6	0,4	20000–120000	750	3.4
12	ПК	ГД	3,0		10000	800	3.4
13	ПК	о-ксилол	3,0		10000	800	3.4
14	ПК	1-метилнафталин	3,0		5000	800	3.4
15	ПВК	ДТ	2,7	0,4	30000	750	4.1
16	ПВК	ГД	2,6	0,4	10700	750	4.2
17	ПВК	ГД+ДБТ	2,6	0,4	10700	750	4.2
18	ПК	ГД	3,0		10200	750	4.2
19	ПК	ГД+ДБТ	3,0		10200	750	4.2
20	ПВК	Смесь 4	2,7	0,5	20300	750	5.1
21	ПВК	Смесь 4	2,7	0,6	22200	750	5.1
22	ПВК	ДТ	2	0,7	21600	750	5.1
23	ПВК	ДТ	2,7	0,6	12400	750	5.2
24	ПВК	Смесь 4	2,7	0,6	12400	750	5.2
25	ПВК	ГД	2,7	0,4	20000	750	5.3
26	ПВК	ДТ	1,9	0,7	12000	750	5.3
27	ПВК	ДТ	2,0	0,6	11300		6.2

* Состав ДТ и модельных смесей приведен в Таблице 2.5.1

2.4 Качественный и количественный анализ основных и побочных продуктов в газовой фазе

Состав газа на выходе из реактора анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с блоком метанатора и детектором по теплопроводности (ДТП). Перед анализом газовой смеси воду конденсировали. ДТП использовали для нахождения концентраций H₂ и N₂, разделенных в колонке CaA с газом-носителем Ar. Углеродсодержащие компоненты CO, CO₂, CH₄ и C₂–C₅ разделяли в колонке Porapak Q с газом-носителем Ar и количественно определяли, используя

ПВД. Предел обнаружения CO, CH₄ и CO₂ составлял 1 ppm; углеводородов C₂-C₅ – 0,1 ppm; H₂ – 0,1 об. %; N₂ – 1 об. %. Точность анализа составляла 0,5 отн. % для CO, CO₂ и углеводородов C₁-C₅, 1 отн. % для H₂ и 2 отн. % для N₂. Расчет равновесного состава продуктов реакции для процесса паровоздушной конверсии выполняли при помощи программного пакета HSC Chemistry 7.0. В качестве дизельного топлива использовали модельную смесь, состав которой подбирали на основе анализа ДТ (Таблица 2.5.1). Эти данные использовали для сравнения с экспериментальными результатами.

В разделе 6.2 изменение состава газовой фазы в онлайн-режиме контролировалось с помощью газоаналитического стенда Siemens (Siemens AG, Германия), оснащенного газоанализаторами OXYMAT 61, CALOMAT 6 и ULTRAMAT 23. Отбор проб осуществлялся непрерывно насосом с осушителем, а обновление данных происходило каждые 4 секунды. OXYMAT 61 измерял концентрацию O₂ в диапазоне от 0 до 100 об. %, с минимальным пределом обнаружения 2 об. %. CALOMAT 6 использовался для измерения H₂, с минимальным пределом обнаружения 1 об. %. ULTRAMAT 23 использовался для анализа CO, CO₂ и CH₄, с диапазонами измерения 0 – 2,5 об. % для CO, CH₄ и 0 – 25 об. % для CO₂.

2.5 Качественный и количественный анализ дизельного топлива и маслянистого остатка после реакции

Дизельное топливо и маслянистую фазу жидких продуктов конверсии анализировали с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС). ГХ-МС анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 6890N в сочетании с тройным квадрупольным масс-детектором Agilent 7000B (Agilent Technologies, США). Компоненты образца разделяли в неполярной капиллярной колонке HP-5MS (5% фенилметилполисилоксан, толщина пленки 0,25 мкм, внутренний диаметр 0,25 мм, длина 25 м) при следующих условиях: объем пробы 0,2 мкл; скорость потока гелия 1,2 см³/мин (вакуумная компенсация); температура инжектора ГХ 300 °С; температура линии ГХ-МС 280 °С. Температура в печи была запрограммирована между 80 °С (выдержка 3 мин) и 300 °С со скоростью 10 °С/мин (выдержка 10 мин). Хроматограммы полного ионного тока были получены на тройном квадрупольном масс-детекторе Agilent 7000B при следующих условиях: электронная ионизация при 70 эВ; полярность положительных ионов; диапазон масс m/z 40–500 а.е.м.; температура ионного источника 230 °С; квадрупольная температура 150 °С. Предел обнаружения концентраций органических соединений составлял ~ 100 ppm. Интерпретацию данных и идентификацию пиков ГХ-МС проводили с использованием программного обеспечения Agilent MSD ChemStation (версия E.02.02.1431) и масс-спектральной библиотеки NIST / EPA / NIN (EI), версия данных NIST 11⁶.

⁶ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.х.н. Шашкову М.В. за помощь в проведении этого анализа.

Органические побочные продукты в сконденсированной не конвертированной воде анализировали по той же методике, используя пробу объемом 0,2 мкл.

Соотношение Н/С в дизеле определяли с использованием элементного анализатора Vario El III 487, версия CHNS (Elementar, Германия). Содержание моноароматических, диароматических и полиароматических соединений определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (метод испытания ASTM 6591-11) с использованием хроматографа Agilent 1260 (Agilent Technologies, США). В Таблице 2.5.1 представлен состав исследуемых топлив.

Таблица 2.5.1 – Состав исследуемых топлив.

Название топлива	Алифатика (%)	Моноароматика (%)	Диароматика (%)	Полиароматика (%)	Сера (ppm)	Раздел
ДТ-З-К5	69,0	25,0	5,0	1,0	8	3.2, 4.1
ДТ-З-К5	80,1	14,0	0,8	0,1	7	5.2
ДТ-Л-К5	66,7	26,8	5,7	0,8	7	5.1, 5.3, 6.2
Смесь 1	75,0 - гексадекан	20,0 – о-ксилол	5,0 - нафталин	0	0	3.4
Смесь 2	80,0 - гексадекан	20,0 - о-ксилол	0	0	0	3.4
Смесь 3	95,0 - гексадекан	0	5,0 - нафталин	0	0	3.4
Смесь 4	75,0 - гексадекан	20,0 - о-ксилол	5,0 - 1-метилнафталин	0	0	5.1, 5.2
ГД + ДБТ	100,0 - гексадекан	0	0	0	300 - дибензотиофен	4.2

Глава 3. Исследование физико-химических и каталитических свойств структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$

В данной главе представлены результаты систематических исследований структурированного блочного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ (Rh/CZ/FCA) в паровой и паровоздушной конверсии дизельного топлива в синтез-газ: с использованием методов ПЭМ и СЭМ с энергодисперсионным рентгеновским анализом изучены физико-химические свойства свежеприготовленного катализатора; исследована каталитическая активность в реакциях ПВК гексадекана и дизельного топлива, включая особенности регенерации и устойчивость катализатора к зауглероживанию; был выполнен комплекс экспериментов по изучению влияния времени контакта реакционной смеси за счёт варьирования длины каталитического блока на состав продуктов реакции и эффективность преобразования топлива; рассмотрено влияние ароматических соединений на процессы конверсии и их роль в образовании углеродистых отложений.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [121,122].

3.1 Исследование физико-химических свойств структурированного катализатора Rh/CZ/FCA

Приготовленный Rh/CZ/FCA-1 блочный катализатор был охарактеризован методами ПЭМ и СЭМ, совмещенной с энергодисперсионным рентгеновским анализом. В Таблице 2.1.1 (см. Главу 2) представлены размеры каталитического блока и его состав.

На Рисунке 3.1.1 представлены ПЭМ микрофотографии свежеприготовленного катализатора. Видно, что носитель состоял из частиц Al_2O_3 размером ~ 1 мкм, содержавших на своей поверхности кристаллиты $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ размером 5–20 нм, которые образовывали крупные пористые агрегаты микронного масштаба. Стандартное межплоскостное расстояние для оксида церия и оксида циркония плоскостей $\{111\}$ и $\{200\}$ изменялось в пределах $d = 3,03\text{--}3,20$ Å и $d = 2,65\text{--}2,72$ Å соответственно, что указывало на образование твердых растворов переменного состава. Размер частиц Rh на поверхности носителя преимущественно составлял 1–2 нм. Также наблюдались частицы размером 3–4 нм с межплоскостными расстояниями $d = 2,196$ Å и $d = 1,902$ Å, соответствующие плоскостям $\{111\}$ и $\{200\}$ соответственно (Рисунок 3.1.1 б).

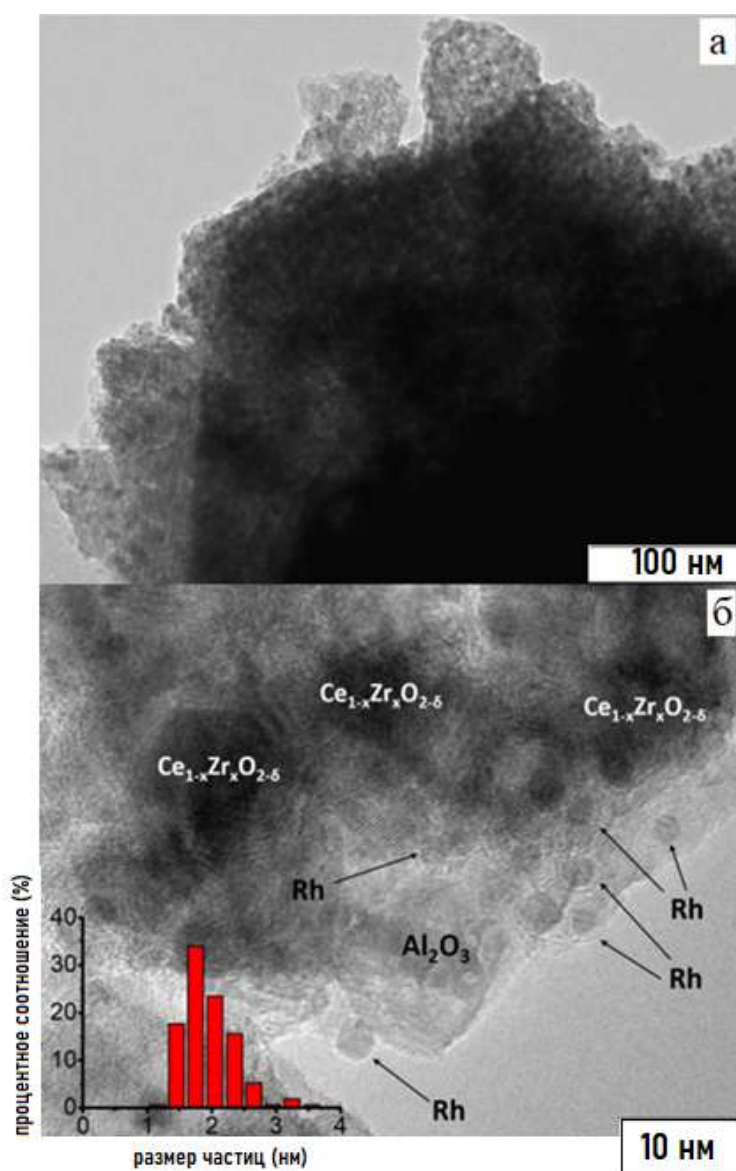


Рисунок 3.1.1 - ПЭМ микрофотографии свежеприготовленного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ - $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$.

На Рисунке 3.1.2 представлены СЭМ микрофотографии образцов FCA и Rh/CZ/FCA . Видно, что слой $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоял из игольчатых кристаллов толщиной 5–10 мкм, длиной до 50 мкм и равномерно покрывал поверхность проволоочной сетки FeCrAl. Толщина слоя $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляла 30–50 мкм, что подтверждалось СЭМ-анализом сечения одного фрагмента сетки катализатора. На Рисунке 3.1.2 (б,в) представлен общий вид изображения сетки и изображение поверхности свежеприготовленного Rh/CZ/FCA-1 катализатора. После нанесения $\text{Rh/Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ на слой $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ микроструктура поверхности изменилась. Видно, что поверхность кристаллов стала более шероховатой, а толщина конечного слоя осталась прежней (30–50 мкм).

Согласно данным EDX анализа для нескольких областей размером 100 на 100 мкм, поверхность Rh/CZ/FCA-1 катализатора содержала Rh, Ce, Zr, Al и O. Концентрации элементов

во всех областях были одинаковыми, что свидетельствует о равномерном распределении Rh и $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ по поверхности кристаллов $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, подтверждая данные, полученные методом ПЭМ.

Таким образом, структурированный катализатор Rh/CZ/FCA-1 представлял собой композит, в котором оксид алюминия, химически связанный с металлической подложкой, обеспечивал механическую прочность каталитического слоя и позволял нанести и закрепить $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-\delta}$ и частицы Rh в высокодисперсном состоянии.

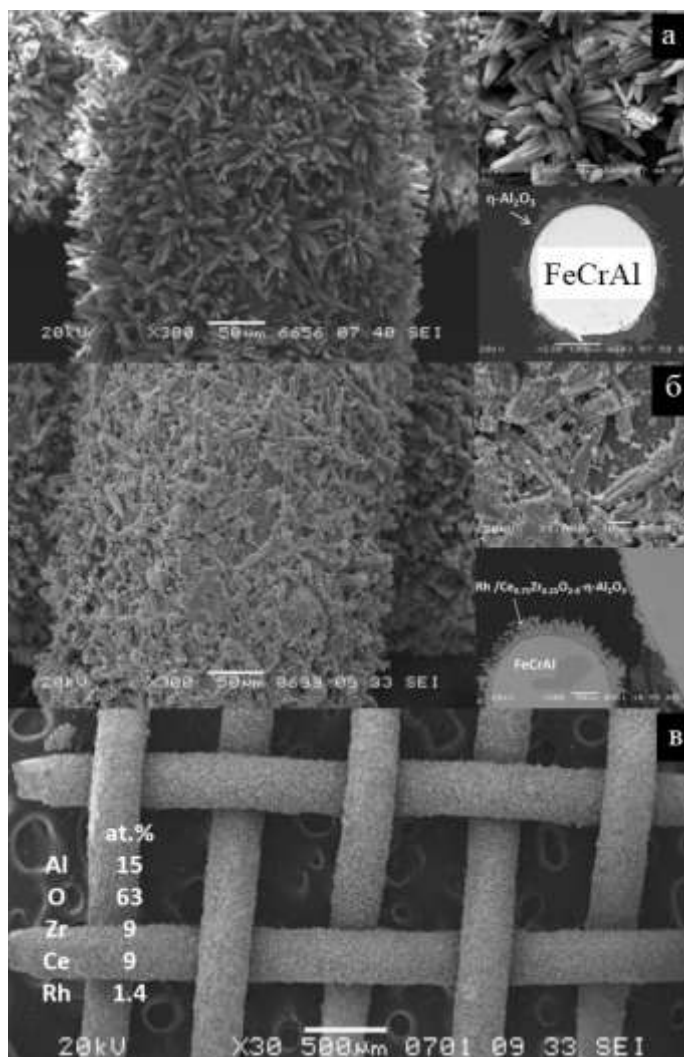


Рисунок 3.1.2 - СЭМ анализ $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ (а) и свежеприготовленного $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора (б, в).

3.2 Исследование свойств свежеприготовленного катализатора Rh/CZ/FCA в паровоздушной конверсии гексадекана и дизельного топлива

Свежеприготовленный Rh/CZ/FCA-1 (см. Таблицу 2.1.1, Глава 2) был исследован в ПВК н-гексадекана (ГД) и дизельного топлива (ДТ-3-К-5). Эксперименты проводили при температуре печи реактора $T = 750^\circ\text{C}$ и $\text{GHSV} = 14000\text{-}30000\text{ ч}^{-1}$ (см. Эксперименты № 1 и 2, Таблица 2.3.1,

Глава 2). После каждого эксперимента катализатор подвергали окислительной регенерации кислородом воздуха непосредственно в реакторе (Рисунок 3.2.1 а). Согласно литературным данным такая окислительная обработка катализатора позволяет удалять отложения углерода [29]. Результаты более детальных исследований регенерации катализатора Rh/CZ/FCA после ПВК дизельного топлива будут обсуждаться в Разделе 4.1, Глава 4.

Первую серию экспериментов проводили в условиях ПВК ГД (см. Эксперимент №1, Таблица 2.3.1, Глава 2). Катализатор демонстрировал полную конверсию ГД (100%) даже при максимально исследованной объемной скорости потока (30000 ч^{-1}), при этом концентрации целевых продуктов конверсии (H_2 и CO) были близки к равновесным значениям (пунктирная линия на Рисунке 3.2.1 б). Стоит отметить, что в условиях ПВК ГД не наблюдали образование побочных продуктов конверсии – $\text{C}_2\text{-C}_5$ углеводородов (или их концентрации были ниже предела обнаружения хроматографического анализа) (Рисунок 3.2.1 в). Полученный в ходе ПВК ГД водородсодержащий газ по составу являлся пригодным для питания ТОТЭ.

Вторую серию экспериментов проводили в условиях ПВК ДТ (см. Эксперимент №2, Таблица 2.3.1, Глава 2). При объемной скорости потока (14000 ч^{-1}) достигалась конверсия, близкая к полной (99,9%). Состав продуктов конверсии было сложно сравнить с равновесным, потому что для расчетов равновесия в качестве ДТ использовали модельную смесь, состоящую из 70 мольн. % ГД и 30 мольн. % бензола. Подобный состав модельной смеси был выбран, исходя из соотношения $\text{H/C}=1.94$ в использованном ДТ. С увеличением объемной скорости потока наблюдали снижение степени конверсии и появление в составе реформата побочных продуктов $\text{C}_2\text{-C}_5$ углеводородов (Рисунок 3.2.1 в). При $\text{GHSV} = 30\,000 \text{ ч}^{-1}$ после 4 часов в потоке ПВК ДТ конверсия снизилась до 97,8% (Рисунок 3.2.1 б).

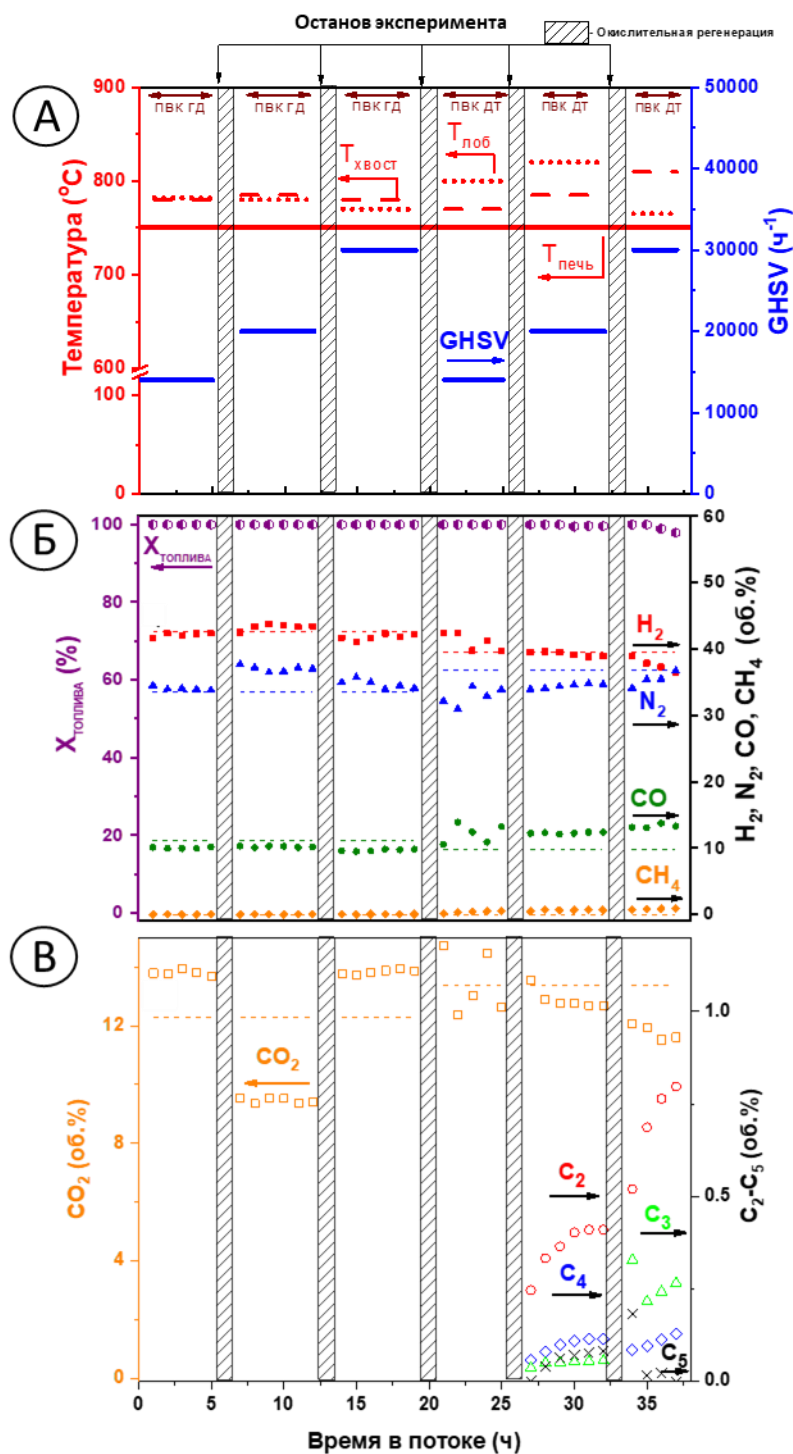


Рисунок 3.2.1 - Паровоздушная конверсия гексадекана и дизельного топлива. А) – GHSV, температура печи реактора ($T_{\text{печь}}$), температура в лобовой ($T_{\text{лоб}}$) и хвостовой ($T_{\text{хвост}}$) зоне катализатора; Б) - конверсия топлива (X), концентрации H_2 , N_2 , CO , CH_4 ; В) – концентрации CO_2 , $\text{C}_2\text{-C}_5$ углеводородов (пунктирные линии – равновесные концентрации, точки – экспериментальные данные).

Маслянистый остаток, полученный в результате неполной конверсии ДТ был исследован методом ГХ-МС. В Таблице 3.2.1 представлены результаты сравнительного анализа ГХ-МС

коммерческого зимнего ДТ и маслянистого остатка после 97,8% конверсии ДТ. Качественный и количественный анализ маслянистого остатка в сконденсированной непрореагировавшей воде показал, что в нем содержится более 78 мас. % ароматических соединений, производных бензола и нафталина. Полученные результаты совпадали с литературными данными, где было показано, что, в отличие от парафинов и циклопарафинов, ароматические соединения значительно сложнее превращались в синтез-газ [14,60,74,76].

Таблица 3.2.1 - Качественный и количественный анализ ДТ-3-K5 и маслянистого остатка.

Состав	ДТ-3-K5	Непрореагировавший остаток	Размерность
Моноароматика	25	23	мас. %
Диароматика	5	46	мас. %
Полиароматика	1	9	мас. %
Сера	8	-	ppmw
H/C	1,9	-	-

После испытаний катализатор Rh/CZ/FCA был охарактеризован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследование позволило установить электронное состояние активных компонентов катализатора и подтвердить их участие в окислительно-восстановительных процессах, определяющих его каталитическую активность.

На спектре Ce 3d (Рисунок 3.2.2) были идентифицированы компоненты, соответствующие ионам Ce^{3+} и Ce^{4+} . Расчётная доля ионов Ce^{3+} составила около 31 %, что свидетельствовало о наличии кислородных вакансий и высокой окислительно-восстановительной активности носителя, способствующей подвижности кислорода в реакционных условиях.

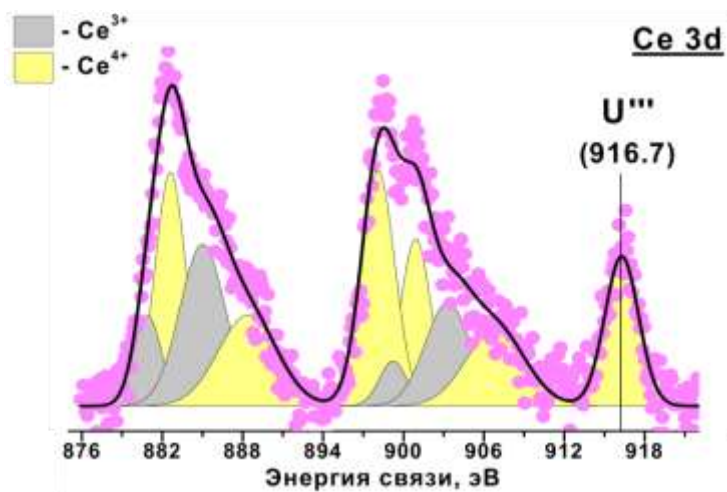


Рисунок 3.2.2 - РФЭ Спектр Ce 3d, полученный для Rh/CZ/FCA.

Спектр Zr 3d (Рисунок 3.2.3) характеризовался наличием одной дублетной компоненты с энергией связи Zr 3d_{5/2} около 182 эВ, что соответствовало присутствию циркония в окисленном

состоянии Zr^{4+} (ZrO_2). Эти данные подтверждали сохранность структуры оксида циркония после каталитических испытаний и отсутствие его восстановления в исследуемых условиях.

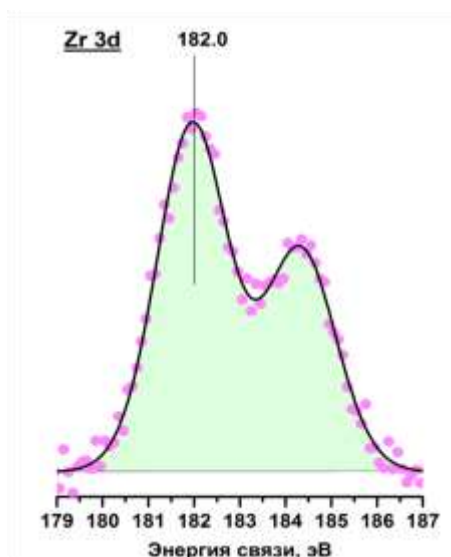


Рисунок 3.2.3 - РФЭ Спектр Zr 3d, полученный для Rh/CZ/FCA.

На спектре Rh 3d (Рисунок 3.2.4) основной пик Rh 3d_{5/2} имел энергию связи около 308.4 эВ, что соответствовало окисленному состоянию родия (Rh^{3+}). Несколько пониженное значение энергии связи по сравнению с Rh^{3+} , инкорпорированным в решётку CeO_2 ($E_{св} = 308,8-309,2$ эВ), указывало на то, что родий находился преимущественно в форме оксидных кластеров RhO_x , локализованных на поверхности носителя.

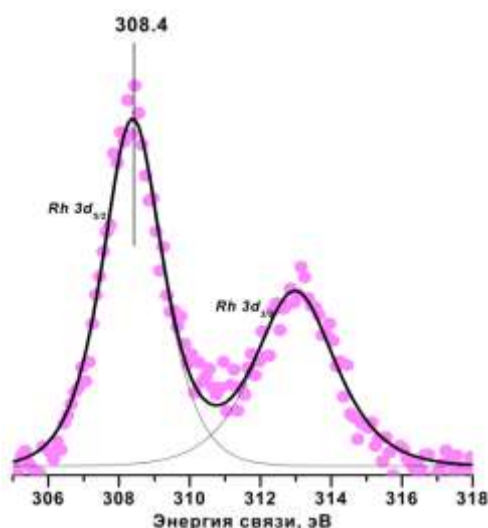


Рисунок 3.2.4 - РФЭ Спектр Rh 3d, полученный для Rh/CZ/FCA.

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 3.1.1), средний размер частиц родия на поверхности катализатора составлял около 2 нм. Полученные с помощью РФЭС результаты показали, что большинство поверхностных атомов Rh находились в окисленном состоянии Rh^{3+} . Этот результат хорошо согласуется с литературными данными, согласно которым такие мелкодисперсные частицы Rh^{3+} обладают высокой каталитической активностью в реакциях паровой и паровоздушной конверсии углеводородов [123].

Следует учитывать, что РФЭС-анализ проводился после завершения каталитических испытаний, когда катализатор уже находился в контакте с кислородом воздуха. Это могло привести к частичному окислению металлического Rh^0 до Rh^{3+} . Однако, принимая во внимание условия протекания реакции — высокую температуру и наличие восстановительных компонентов в газовой фазе (H_2 , CO), можно было предположить, что в рабочем режиме катализатор характеризовался динамическим равновесием между окисленным и восстановленным состояниями родия ($\text{Rh}^{3+} \rightleftharpoons \text{Rh}^0$). Такая способность переходить между двумя формами указывала на высокую лабильность активного компонента и объясняла его эффективность в окислительно-восстановительных превращениях, сопровождающих процессы конверсии углеводородного сырья.

Таким образом, полученные данные РФЭС дополнили результаты каталитических испытаний и подтвердили наличие ключевых структурных и электронных особенностей катализатора $\text{Rh}/\text{CZ}/\text{FCA}$, обуславливающих его высокую активность и устойчивость в конверсии углеводородов.

В связи с этим, в следующем Разделе 3.3 были проведены дополнительные эксперименты, направленные на выяснение влияния времени контакта на изменение входной и выходной температуры катализатора и состав продуктов реакции. Особое внимание уделялось условиям, при которых наблюдалось образование побочных продуктов и углеродистых отложений, что позволяло более детально изучить поведение Rh -содержащего структурированного катализатора в процессе паровой и паровоздушной конверсии различных углеводородов.

3.3 Исследование особенностей протекания реакции паровой и паровоздушной конверсии гексадекана на $\text{Rh}/\text{CZ}/\text{FCA}$

Одной из задач, поставленных в данной работе, являлось изучение каталитических свойств структурированного Rh -содержащего катализатора в процессе конверсии дизельного топлива. Обычно, эксперименты в лабораторном проточном реакторе с гранулами катализатора стараются проводить в изотермическом режиме. Реакционные условия выбирают, чтобы работать в кинетической области, избегая влияния тепло и массообмена. Поэтому изучение зависимости каталитических свойств от времени контакта обычно проводят за счет изменения скорости потока реакционной смеси. К сожалению, при исследовании блочных катализаторов, особенно при протекании таких сложных реакций как паровоздушная или паровая конверсия углеводородов, такие идеальные условия недостижимы.

В этом исследовании был проведен ряд экспериментов (см. Эксперименты № 3-7, Таблица 2.3.1, Глава 2) с каталитическими блоками различной длины (10, 20 и 60 мм), в дальнейшем

обозначенными как Rh10, Rh20 и Rh60 соответственно (см. Таблицу 2.1.1, Глава 2), что позволило получить данные по распределению продуктов реакции и оценить как происходит изменение температуры вдоль слоя катализатора. Также была исследована зависимость образования побочных продуктов (в частности, C₂-C₅ углеводородов) от условий проведения реакции и размеров каталитического блока (времени контакта).

Паровая конверсия

Для нагрева катализаторов Rh10, Rh20, Rh60 при исследовании ПК ГД использовали печь, у которой поддерживали постоянную температуру стенок в диапазоне $T_{\text{стенки}} = 700-800$ °C. Как видно из Рисунка 3.3.1 (а-в), температура каталитического блока, измеряемая термопарами на его входе ($T_{\text{лоб}}$) и выходе ($T_{\text{хвост}}$) была всегда на 15-120°C ниже, чем $T_{\text{стенки}}$ печи. Это было вполне ожидаемо, так как паровая конверсия гексадекана является эндотермическим процессом. Тепло от печи передавалось в зону реакции исключительно через внешнюю стенку реактора, которая таким образом имела наиболее высокую температуру. Из Рисунка также видно, что температура на входе в каталитические блоки Rh10, Rh20, Rh60 была всегда на 25-75 °C ниже температуры на выходе из блока. К сожалению, какой-то явной корреляции между изменением температуры на входе и выходе каталитических блоков различной длины не прослеживалось. По-видимому, это было связано с комбинацией и взаимовлиянием таких параметров, как теплопроводность металлической сетки - основы каталитического блока, протеканием на разных частях блока различных стадий, входящих в брутто-реакцию паровой конверсии гексадекана. Эти стадии могли иметь как эндотермический эффект (реакции термического крекинга углеводородов, взаимодействие углеводородов с водяным паром с образованием водорода и монооксида углерода), так и экзотермический эффект (гидрокрекинг углеводородов, ПК СО).

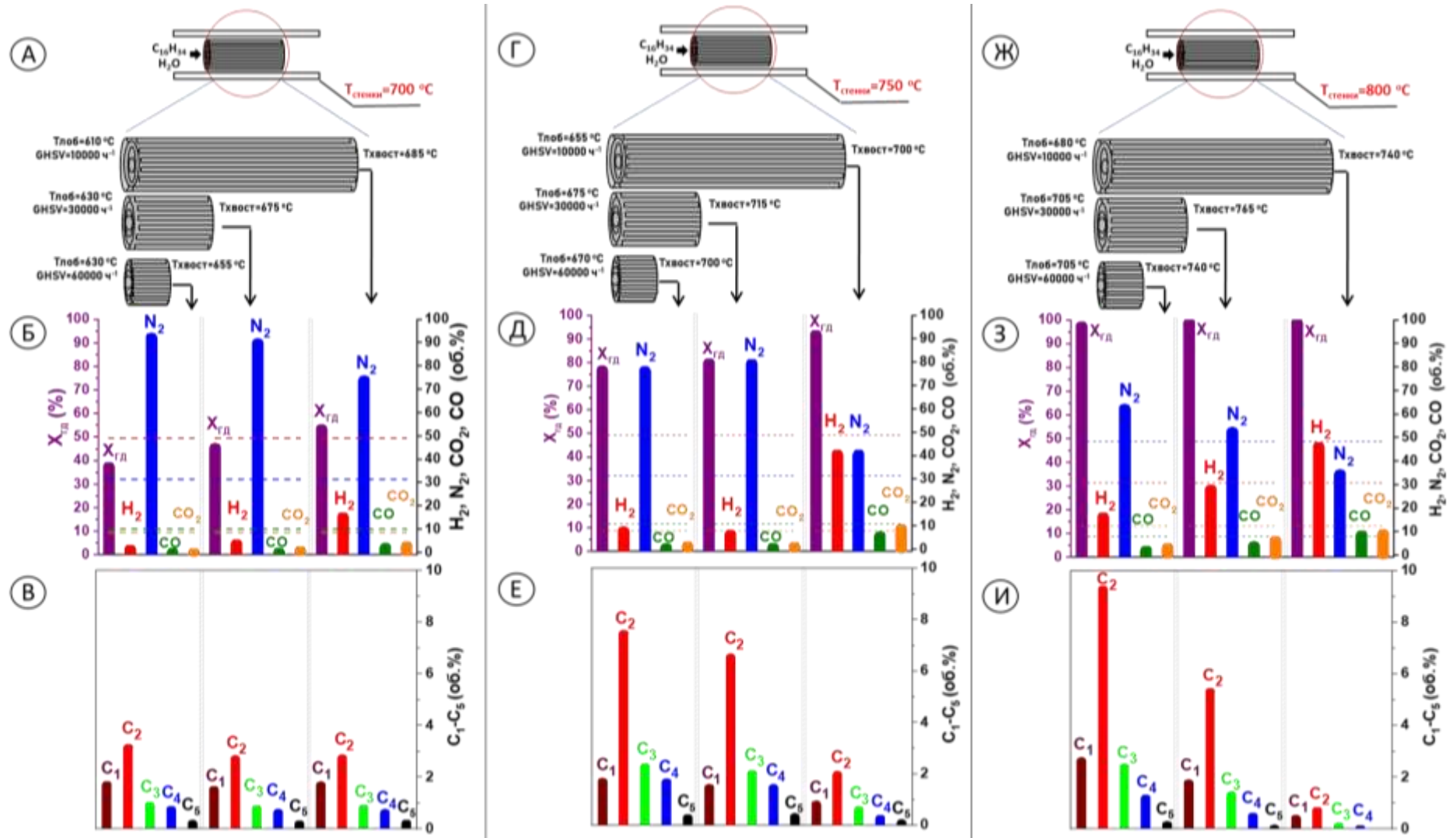


Рисунок 3.3.1 - ПК ГД на катализаторах Rh10, 20, 60 при соотношении $H_2O/C = 3$ и температуре 700 °C (а), 750 °C (г), 800 °C (ж): конверсия ГД, концентрации H_2 , CO , CO_2 , N_2 на выходе (в сухом виде), пунктирная линия – расчетные равновесные значения (б, д, з) и концентрации C_1 - C_5 углеводородов (в, е, и).

Из Рисунка 3.3.1 (а,г) видно, что при температуре печи 700 °С увеличение длины катализатора с 10 до 60 мм (что соответствовало уменьшению GHSV с 60000 до 10000 ч⁻¹), приводило к увеличению конверсии с 38 до 54%. Среди продуктов реакции в газовой фазе наблюдали в небольших количествах H₂, CO, CO₂ и C₁-C₅ углеводороды (Рисунок 3.3.1 д), среди которых наибольшая концентрация была у этилена (~ 1.5 об. %). Видно, что при увеличении длины каталитического блока (уменьшении GHSV) наблюдался рост концентрации водорода в смеси и снижение концентрации азота, в то время как все остальные концентрации продуктов реакции изменялись незначительно. ГХ-МС анализ образовавшейся в процессе реакции жидкой фазы выявил, что она на ~ 80 мас. % состоит из непрореагировавшего гексадекана, а остальные 20 мас. % - смесь 1-алкенов от C₅ до C₁₅ в сопоставимых концентрациях.

После проведения ПК ГД при 700 °С образцы катализаторов были исследованы методом ТПО. Как следует из данных, представленных в Таблице 3.3.2, удельная средняя скорость зауглероживания Rh60 катализатора была в ~ 3 раза выше, чем Rh10 и Rh20. Исходя из этого, можно сделать предположение, что реакционные условия, имеющие место в хвостовой части (2/3 его длины) каталитического модуля Rh60, в большей мере способствовали образованию углерода, чем условия, реализующиеся в лобовой части (начальные 1/3 его длины).

Таблица 3.3.2 - Содержание углерода на катализаторах после ПК ГД при T = 700 °С.

Катализатор	Время в потоке, ч	V _c , мг·г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹
Rh60	6	4,81
Rh20	6	1,53
Rh10	5	1,63

Исходя из распределения продуктов реакции наиболее вероятно, что в процессе паровой конверсии протекал термический крекинг с образованием 1-алкенов и водорода, образование CO и CO₂ происходило за счет реакции водяного пара с углеродсодержащими промежуточными соединениями на поверхности катализатора. Также нельзя исключать, что водород, образовавшийся в результате этих процессов, участвовал в реакции гидрокрекинга с образованием легких алканов.

Как видно из Рисунка 3.3.1 (г-е), увеличение температуры печи до 750 °С приводило к росту конверсии гексадекана, которая также увеличивалась с увеличением длины каталитического блока и составляла 77, 80 и 92 % для Rh10, Rh20, Rh60 соответственно. С увеличением длины каталитического блока (уменьшением GHSV) снижалось количество побочных продуктов реакции – C₁-C₅ углеводородов, при этом наибольшее снижение

наблюдалось для этилена (с 7,5 до ~ 2 об. %), возрастали концентрации H_2 , CO и CO_2 , приближаясь на катализаторе Rh60 к термодинамически равновесным значениям.

При увеличении температуры печи до 800 °C, конверсия на всех трех катализаторах Rh10, Rh20, Rh60 составляла > 99%. При этом, как видно из Рисунка 3.3.1 (з, и), распределение продуктов реакции значительно изменялось с уменьшением GHSV: концентрации H_2 , CO и CO_2 возрастали, концентрации N_2 и C_1 - C_5 углеводородов снижались. Наиболее заметно снижалось количество этилена с ~ 9 до менее, чем 1 об. %. В итоге, для Rh60 концентрации основных компонентов газовой смеси были близки к равновесным значениям, а C_{3+} углеводороды наблюдались в следовых количествах.

Углеводородный маслянистый остаток на поверхности сконденсированной непрореагировавшей воды отсутствовал в экспериментах при 800 °C для всех Rh10, Rh20, Rh60 образцов. Дополнительно проведенная экстракция примесей углеводородов из водного конденсата в экспериментах с Rh10 выявила лишь крайне малое остаточное количество гексадекана и следовые количества более легких линейных C_{10} - C_{15} алканов и 1-алкенов.

В совокупности эти данные говорят о том, что весь гексадекан в этих реакционных условиях конвертировался уже на входе в Rh60 блок (более чем 99 % ГД вступало в реакцию в 1/6 части его длины от начала катализатора). В остальной 5/6 части блока протекали процессы, приводящие распределение промежуточных и основных продуктов реакции в газовой фазе к термодинамически равновесному состоянию.

Паровоздушная конверсия

Первая часть экспериментов по ПВК ГД была проведена при работающей печи, по аналогии с исследованием ПК ГД. Отличие заключалось в том, что основное тепло, необходимое для протекания процесса конверсии подавали не через стенки реактора (как это имеет место в ПК ГД), а за счет тепла, выделяющегося при окислении углеводородов кислородом воздуха. Печь в этих экспериментах позволяла компенсировать теплотери через стенку реактора, и таким образом поддерживать более высокую температуру на выходе из каталитического блока.

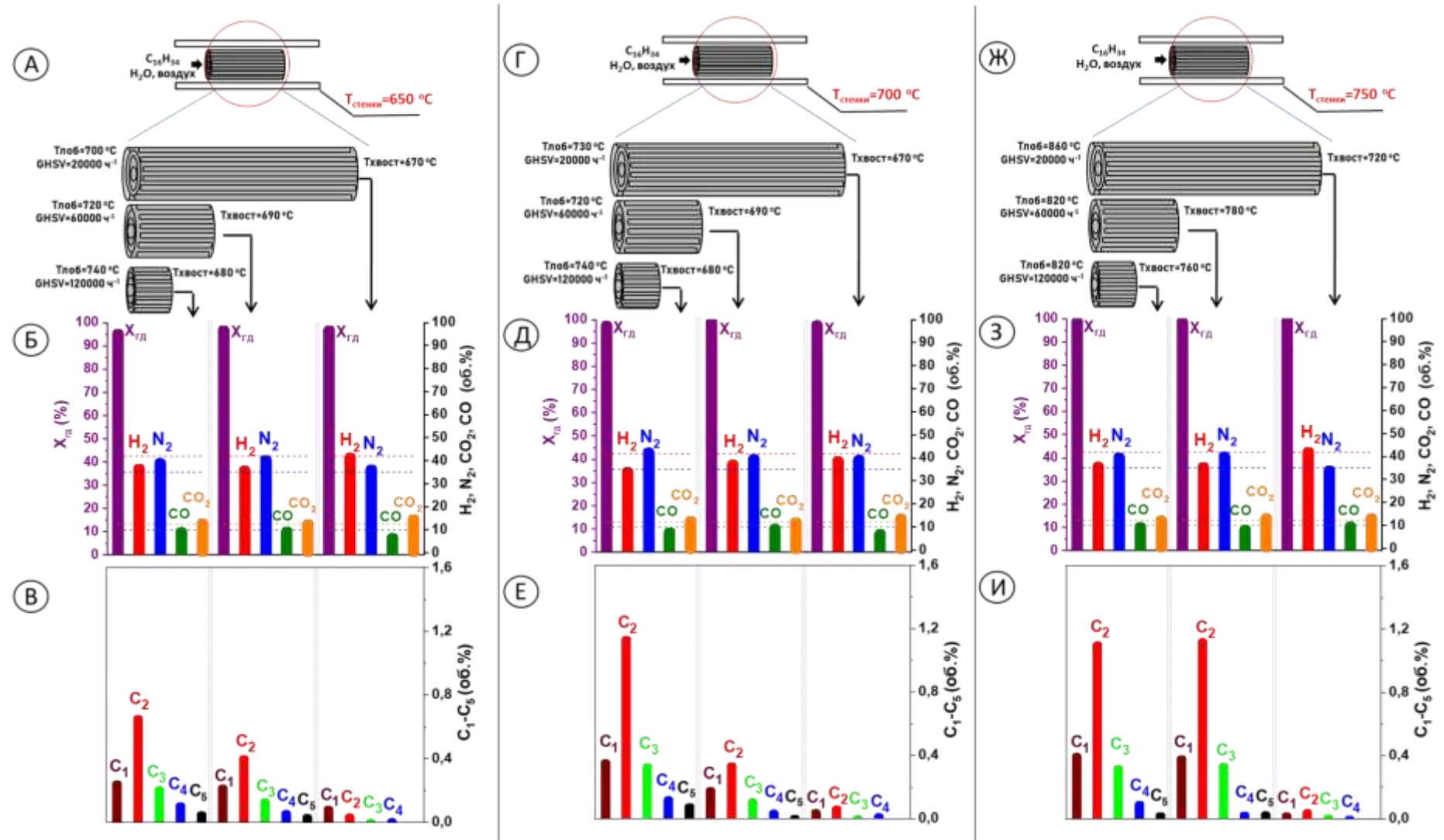


Рисунок 3.3.2 - ПВК ГД на катализаторах Rh10, 20, 60 при соотношениях $H_2O/C = 2,6$, $O_2/C = 0,4$ и температуре 650 °C (а), 700 °C (г), 750 °C (ж): конверсия ГД, концентрации H_2 , CO , CO_2 , N_2 на выходе (в сухом виде), пунктирная линия – расчетные равновесные значения (б, д, з) и концентрации C_1 - C_5 углеводородов (в, е, и).

Как видно из Рисунка 3.3.2 (а,г,ж) температура на входе в Rh10, Rh20, Rh60 катализаторы во всех экспериментах превышала температуру на выходе из блока и температуру печи. Конверсия гексадекана с увеличением длины блока (уменьшением GHSV с 120000 до 20000 ч⁻¹) возрастала с 97% для Rh10 до 98% для Rh20, Rh60 при температуре печи 650 °С (Рисунок 3.3.2 б). Температура на входе в каталитические блоки варьировалась в интервале 700-740 °С, в то время как на выходе из блоков составляла 670-690 °С.

Стоит отметить, что ни в одном из проведенных экспериментов непрореагировавший кислород на выходе из реактора не наблюдали, что указывало на очень быстрое протекание реакций с участием кислорода.

Распределение основных компонентов реакции H₂, CO, CO₂, N₂ было близко к термодинамически равновесным значениям для Rh10, Rh20 и практически совпадало с таковыми для Rh60. Как видно из Рисунка 3.3.2 в, концентрации побочных C₁-C₅ продуктов реакции с увеличением длины катализатора уменьшались и для Rh60 регистрировались в количестве менее 0,1 об. %, при этом C₅ компоненты уже не детектировались. Эти значения были значительно ниже, чем во время протекания реакции паровой конверсии гексадекана.

Углеводородный маслянистый остаток на поверхности сконденсированной непрореагировавшей воды отсутствовал для всех Rh10, Rh20, Rh60 образцов. Дополнительно проведенная экстракция примесей углеводородов из водного конденсата выявила лишь крайне малые остаточные количества гексадекана и следовые количества более легких линейных C₁₀-C₁₅ алканов и 1-алкенов.

Увеличение температуры печи до 700 °С (повлекшее увеличение температуры лобового слоя до 730-770 °С и температуры на выходе из блоков 690-730°С) не приводило к каким-либо кардинальным изменениям в каталитических свойствах блоков (Рисунок 3.3.2 г-е). Конверсия гексадекана для всех трех катализаторов была выше 99%. С увеличением длины блока концентрации H₂, CO, CO₂, N₂ приближались к равновесным значениям, а концентрации побочных C₁-C₅ продуктов реакции снижались и для Rh60 их суммарная концентрация была ниже 0,1 об. %. Более высокая концентрация этилена в газовой фазе может быть связана с ростом скорости реакции термического крекинга углеводородов, в том числе и в газовой фазе. Анализ водного конденсата на выходе из реактора выявил следовые остаточные количества гексадекана и примерно на 2 порядка меньшие концентрации более легких линейных C₁₀-C₁₅ алканов и 1-алкенов в составе продуктов реакции. Их сверхмалые концентрации и примененный метод экстракции из водной фазы для последующего анализа методом ГХ-МС позволили провести оценку их количеств лишь на качественном уровне.

При температуре печи 750 °С температура лобового слоя возрастала до 820-860 °С, в то время как температура на выходе из каталитических блоков находилась в интервале 720-780 °С (Рисунок 3.3.2 ж). Каких-либо существенных отличий в конверсии гексадекана, в составе целевых продуктов реакции, а также в составе побочных и промежуточных продуктов (C_1 - C_{15} углеводородов) по сравнению с данными, полученными при температуре печи 700 °С не наблюдали (Рисунок 3.3.2 г-и). Из полученных данных следовало, что конверсия гексадекана с кислородом и парами воды протекала очень быстро в достаточно узком лобовом слое при времени контакта (обратная величина от GHSV) с катализатором менее, чем 0,03 с. Увеличение времени контакта (снижение GHSV) до 0,18 с требовалось лишь для установления термодинамического равновесия между целевыми продуктами реакции (H_2 , CO, CO_2) и снижения содержания побочных продуктов реакции (в первую очередь этилена). Для Rh60 концентрации C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} на выходе из реактора были 200, 400, 90 и 20 ppm соответственно. Проведенный анализ катализатора после реакции методом ТПО, показал, что общее количество углерода, образовавшееся в течение 5 ч составило 0,1 мг. Это соответствовало средней скорости накопления углерода в расчете на массу каталитического покрытия $0,01 \text{ мг}_c \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$. Это более, чем на два порядка меньше, чем наблюдали в экспериментах по паровой конверсии гексадекана, описанных выше.

Вторая часть экспериментов по ПВК ГД была проведена при отключенной печке. Задачей этих экспериментов было получить данные в условиях, когда нет дополнительного подвода тепла, соответственно потери тепла, происходящие через стенку реактора, ничем не компенсированы. Процедура выполнения этих экспериментов была следующей. После того, как катализатор был исследован при $T_{\text{печи}} = 750 \text{ °С}$, печь выключали, и после установления стационарного состояния проводили измерение конверсии гексадекана и концентраций продуктов реакции.

Из Рисунка 3.3.3 (а) видно, что в стационарном состоянии для каталитических блоков Rh10 и Rh20 температура на входе (745 и 730 °С), была близка к таковым (740 и 720 °С) в экспериментах с этими же блоками при работающей при 650 °С печке (Рисунок 3.3.2 а) соответственно. Температуры на выходе из Rh10 и Rh20 блоков были 665 и 640 °С, что на 15 и 50 °С ниже, чем в экспериментах ПВК ГД при $T_{\text{стенки}} = 650 \text{ °С}$. Наблюдаемые температуры на входе и выходе Rh60 блочного катализатора были 650 и 600 °С, в то время как при включенной печке эти значения составляли 700 и 670 °С соответственно. Наиболее вероятно это было связано с наложением нескольких факторов. За счет высокой теплопроводности металлической сетки - основы каталитического блока, тепло, выделявшееся в результате реакций окисления в начале каталитического блока, более равномерно распределялось по всей структуре катализатора. За

счет этого снижалась температура лобового слоя при увеличении длины блока. С увеличением длины блока увеличивались теплопотери через внешнюю стенку катализатора, при этом уменьшалась GHSV (увеличивалось время контакта катализатора с реакционной смесью), поэтому выделявшееся в начальной части блока тепло более эффективно расходовалось на сопряженные эндотермические реакции термического крекинга углеводородов, паровой конверсии с образованием H_2 , CO, CO_2 . Как видно из Рисунка 3.3.3 (б,в) для Rh10, Rh20, Rh60 конверсия гексадекана составляла 86, 85 и 94 % соответственно. Концентрации H_2 , CO, CO_2 , N_2 были близки к равновесным значениям, а концентрации побочных C_1 - C_5 продуктов реакции снижались. Как и в предыдущих экспериментах, анализ маслянистого остатка выявил наличие непрореагировавшего гексадекана и следовых количеств 1-алкенов (C_6H_{12} - $C_{15}H_{30}$) - промежуточных продуктов реакции.

Увеличение количества подаваемого воздуха на входе в катализатор приводило к росту количества тепла, выделявшегося в процессе реакций окисления, но при этом возрастала объемная скорость. Видно, что при увеличении подачи воздуха в 1,25 раза (Рисунок 3.3.3 г-е) и далее до 1,5 раз (Рисунок 3.3.3 ж-и) происходил рост температуры как в лобовой части, так и на выходе из катализатора. Это способствовало увеличению конверсии гексадекана на всех каталитических блоках, при этом отличия между начальной и конечной температурой Rh10, Rh20, Rh60 блоков, изменения в распределении продуктов реакции с увеличением длины блока были аналогичны описанным выше зависимостям. Повышение содержания этилена в побочных продуктах реакции было связано, как уже обсуждалось выше, с ускорением реакций крекинга углеводородов, и более низкими скоростями паровой конверсии, что и наблюдалось в экспериментах с Rh10 блоком при малых временах контакта.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют считать, что выполнение оптимизации состава реакционной смеси, теплообмена с внешней средой и геометрии каталитического блока (диаметра и длины) может повысить эффективность проведения процесса ПВК дизельного топлива в синтез-газ.

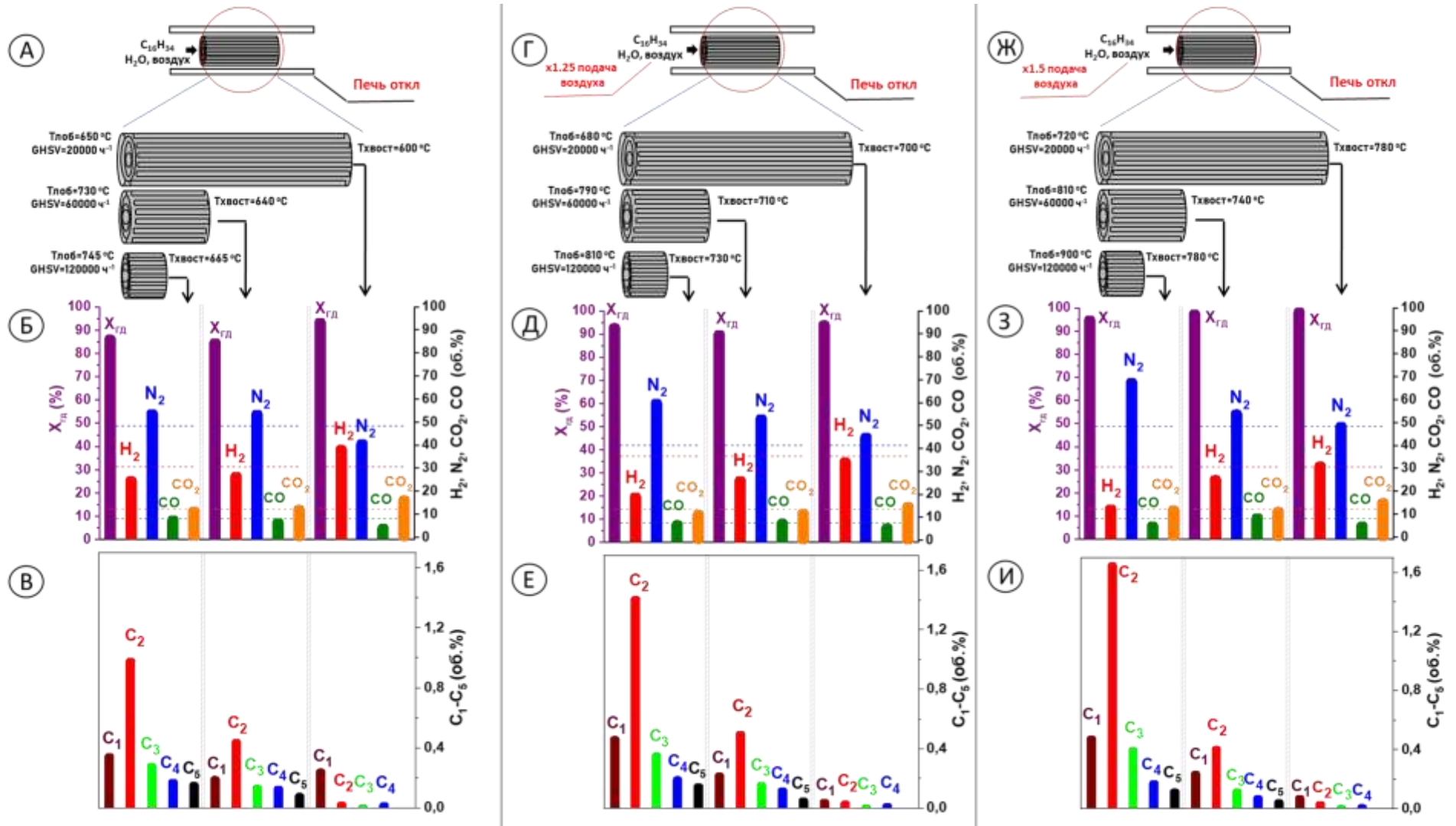


Рисунок 3.3.3 - ПВК ГД на катализаторах Rh10, 20, 60 без нагрева печи реактора (а,г,ж) и соотношениях $H_2O/C = 2.6$, $O_2/C = 0.4$ (а), 0.5 (г), 0.6 (ж): конверсия ГД, концентрации H_2 , CO , CO_2 , N_2 на выходе (в сухом виде), пунктирная линия – расчетные равновесные значения (б, д, з) и концентрации C_1-C_5 углеводородов (в, е, и).

Исходя из полученных результатов была предложена следующая схема паровоздушной конверсии гексадекана (Рисунок 3.3.4). Каталитический блок условно можно разделить на две зоны: зону 1, где происходят быстрые реакции глубокого окисления и крекинга, и зону 2, которая включает в себя более медленные процессы паровой конверсии, дегидрирования и метанирования, протекающие по всей длине каталитического слоя и связанные с образованием конечных продуктов реакции.

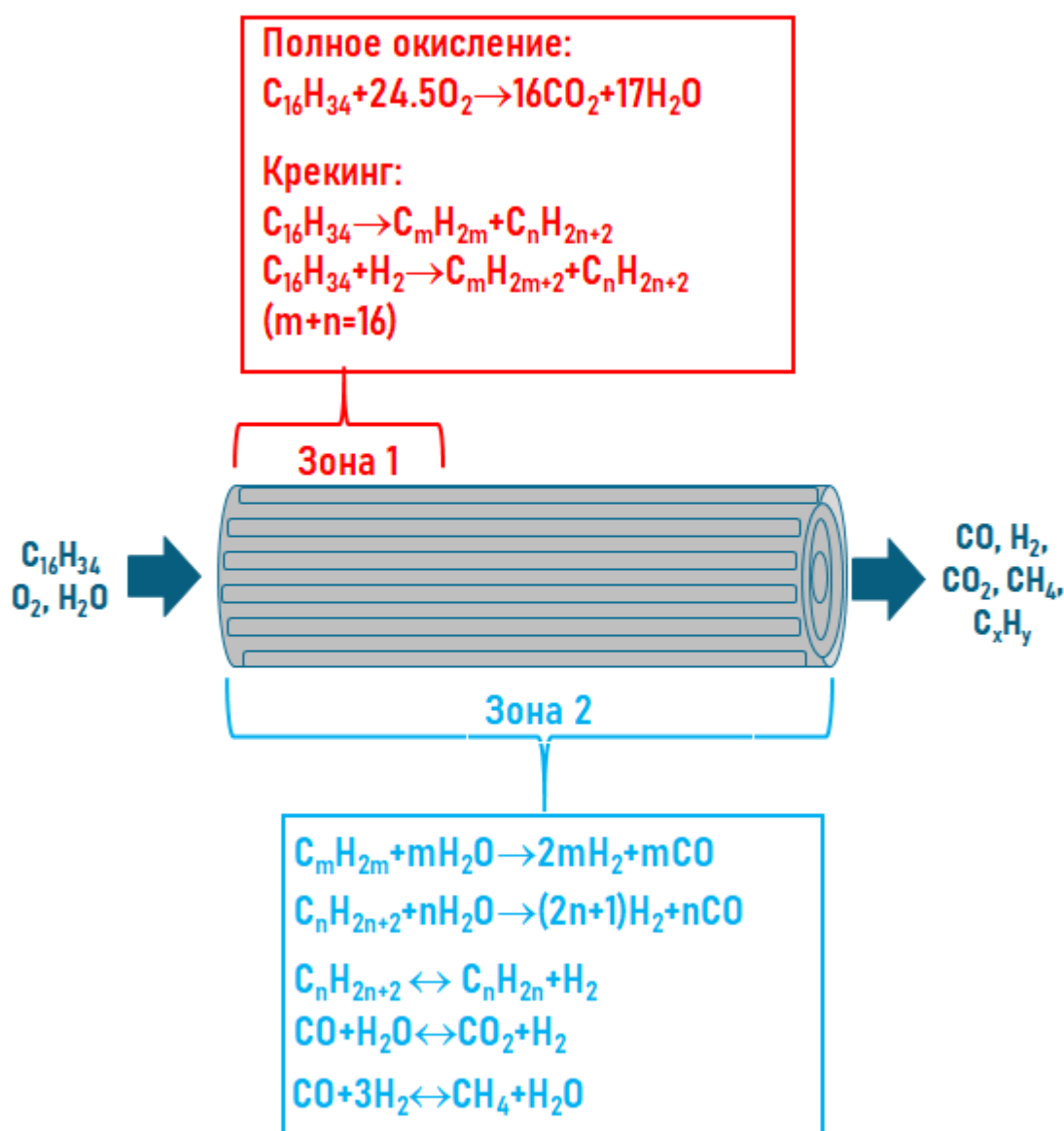


Рисунок 3.3.4 - Схема паровоздушной конверсии гексадекана на катализаторе Rh/CZ/FCA.

3.4. Исследование влияния ароматических соединений в процессах паровой и паровоздушной конверсии углеводородов

Как было показано в Разделе 3.2, ароматические соединения, преимущественно производные бензола и нафталина, составляют значительную часть маслянистого остатка после ПВК дизельного топлива, что указывает на их низкую реакционную способность. В этой связи

было проведено детальное исследование влияния ароматических соединений на процессы паровой и паровоздушной конверсии углеводородов на катализаторе Rh/CZ/FCA, особый акцент был уделен их влиянию на конверсию топлива, состав продуктов реакции и скорость зауглероживания.

Паровоздушная конверсия

Для исследований были приготовлены три модельные смеси углеводородов (см. Таблицу 2.5.1, Глава 2). Смесь 1 имитировала состав коммерческого ДТ-З-К5. В качестве имитации алифатического компонента был выбран гексадекан ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$) (75 мас. %), моноароматики - оксилон (C_8H_{10}) (20 мас. %), а диароматики — нафталин (C_{10}H_8) (5 мас. %).

На рисунке 3.4.1 представлены сравнительные результаты ПВК ГД и ПВК Смеси 1 на каталитических блоках Rh10, Rh20 и Rh60 при одинаковой скорости подачи реагентов (см. Таблицу 2.3.1, Глава 2). Для компенсации тепловых потерь через стенки реактора во всех экспериментах температуру печи поддерживали постоянной ($T_{\text{печи}} = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$). Аналогично исследованиям в Разделе 3.3, варьируя длину каталитического блока, изучали влияние времени контакта на распределение продуктов и конверсию алифатических, моно- и диароматических соединений, входящих в модельную смесь.

Высокая экзотермичность реакции полного окисления, происходящей в передней части катализатора, способствовала поддержанию температуры на входе в каталитические блоки в диапазоне 800-860 $^{\circ}\text{C}$. Температура на выходе из блоков Rh10 и Rh20 находилась в пределах 760-800 $^{\circ}\text{C}$, тогда как в Rh60 она снижалась до 720 $^{\circ}\text{C}$, что свидетельствовало о значительном вкладе эндотермической реакции паровой конверсии, протекавшей преимущественно в выходной секции катализатора. Это также подтверждалось уменьшением количества непрореагировавшей воды при увеличении длины катализатора.

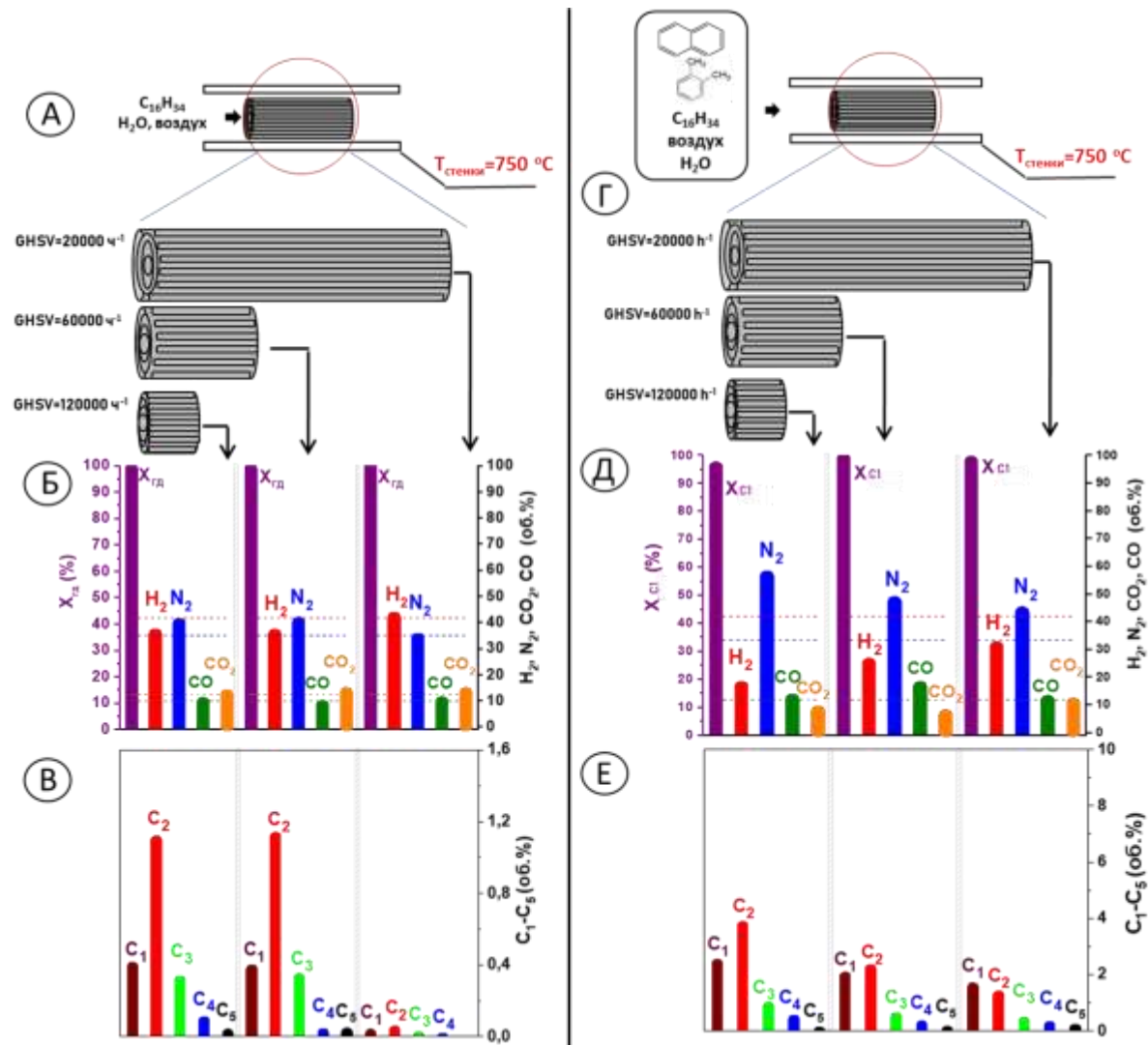


Рисунок 3.4.1 - ПВК ГД (а-в) и Смесь 1 (г-е) на катализаторах Rh10, 20, 60 при соотношениях $H_2O/C = 2,6$, $O_2/C = 0,4$ и температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$: конверсия, концентрации H_2 , CO , CO_2 , N_2 на выходе (в сухом виде), пунктирная линия – расчетные равновесные значения (б, д) и концентрации C_1 - C_5 углеводородов (в, е).

Стоит отметить, что во всех экспериментах на выходе из реактора кислород не был обнаружен, что указывало на быстрое протекание реакции окисления в узкой части лобового слоя. Увеличение времени контакта (уменьшение GHSV) способствовало достижению равновесия между основными продуктами ПВК (H_2 , CO и CO_2) (Рисунок 3.4.1 б, д) и снижению концентрации побочных продуктов в газовой фазе: CH_4 и 1-алкенов (C_2-C_5), выделяющихся преимущественно в реакциях крекинга и дегидрирования исходных углеводородов (Рисунок 2 в, е). Однако концентрации побочных продуктов C_1-C_5 при ПВК Смеси 1 были значительно выше, чем при ПВК ГД (Рисунок 2с, ф). Это можно объяснить более низкой реакционной способностью ароматических соединений, блокировавших активные центры катализатора и замедлявших реакцию.

Конверсия углеводородов (X_{C1}) при ПВК Смеси 1 увеличивалась с ростом длины каталитических блоков (уменьшением GHSV) следующим образом: 97% для Rh10, 98,5% для Rh20 и 99% для Rh60 (Рисунок 3.4.1 д). Анализ маслянистого остатка методом ГХ-МС показал, что чем ниже GHSV, тем выше была конверсия как алифатических, так и моно- и диароматических углеводородов (Таблица 3.4.1). Однако в присутствии ароматических соединений конверсия н-гексадекана значительно снижалась (без ароматики конверсия ГД превышала 99% даже на Rh10, см. Рисунок 3.4.1 б). Органические соединения, идентифицированные в маслянистом остатке, представляли собой побочные продукты и промежуточные соединения реакций алкилирования, деалкилирования, изомеризации, конденсации, крекинга и дегидрирования, сопровождавших процесс ПВК (Рисунок 3.4.2).

Таблица 3.4.1 – Качественный и количественный анализ маслянистого остатка после ПВК Смеси 1.

Тип соединений	$U_{\text{вход}}$	Rh10			Rh20		Rh60	
		$U_{\text{выход}}$	X		$U_{\text{выход}}$	X	$U_{\text{выход}}$	X
Алифатические	Гексадекан	29,63	0,62	97,9	0,41	98,6	0,32	98,9
	Другие соединения ^a	-	0,13		0,07		0,03	
Моноароматика	О-ксилол	7,90	0,13	98,4	0,02	99,8	0,01	99,9
	Другие соединения	-	0,07		0,01		0,01	
Диароматика	Нафталин	1,97	0,24	87,7	0,07	96,1	0,03	98,3
	Другие соединения	-	-		-		0,02	

$U_{\text{вход}}$ и $U_{\text{выход}}$ ($г \cdot ч^{-1}$) – скорость потока углеводородов на входе и выходе из реактора.

X, % – конверсия углеводородов.

^aпреимущественно 1-алкены.

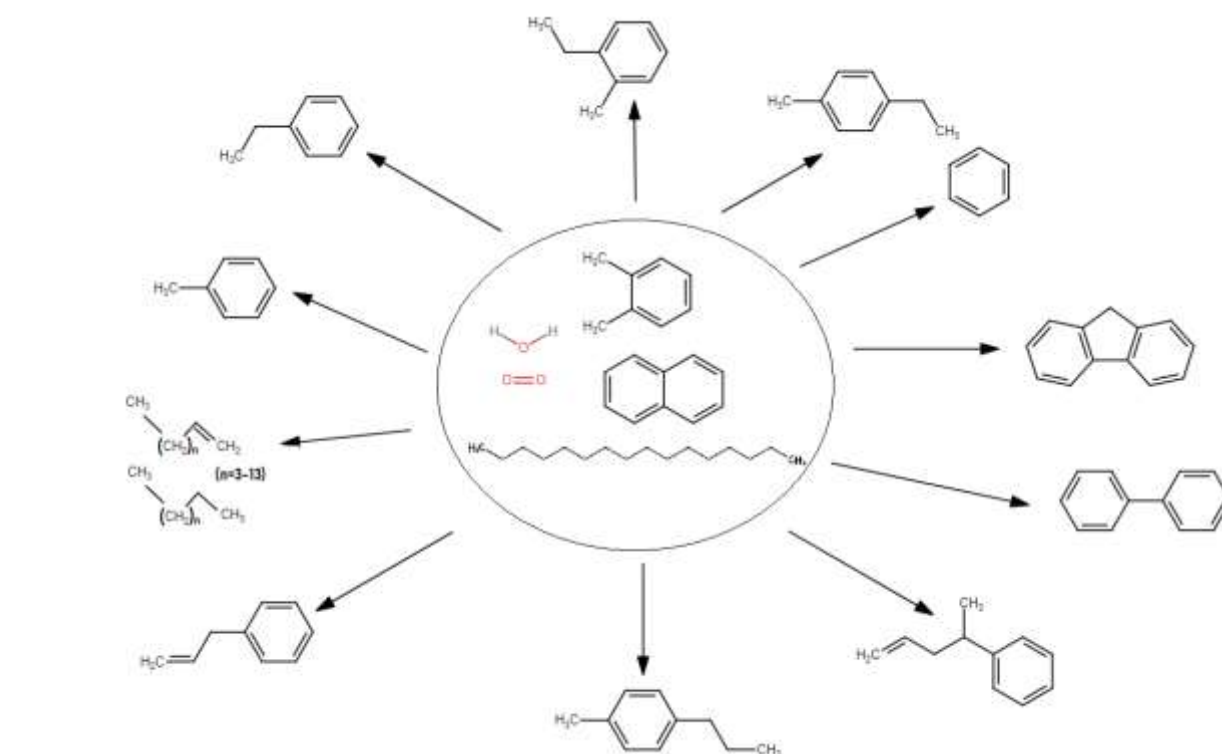


Рисунок 3.4.2 – Качественный состав маслянистого остатка после ПВК Смеси 1.

Хотя конверсия углеводородов увеличивалась с уменьшением GHSV (увеличением длины каталитических блоков), методом ТПО было показано значительное увеличение скорости зауглероживания катализатора во время 5-часовых испытаний (Таблица 3.4.2). Наиболее выраженный рост средней удельной скорости образования углерода наблюдался при переходе от блока Rh10 к Rh20, а менее значительный – между блоками Rh20 и Rh60. Эти данные указывали на то, что реакция полного окисления, протекавшая в переднем каталитическом участке при более высокой температуре, предотвращала накопление углерода, даже в присутствии значительного количества ароматических углеводородов в исходной смеси. Для сравнения, общее количество углерода, образовавшееся после 5 ч ПВК ГД на Rh60, составило 0,1 мг.

Таблица 3.4.2 - Содержание углерода на катализаторах после ПВК Смеси 1 при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Катализатор	Количество углерода, мг _c	V _c , мг _c ·г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹
Rh60	240,0	25,0
Rh20	50,9	16,7
Rh10	3,2	2,1

В последующих секциях катализатора, где протекала эндотермическая реакция конверсии углеводородов и температура снижалась, наблюдалось значительное коксование катализатора. Образование углерода усиливалось как в результате реакций конденсации

малореакционноспособных ароматических соединений, так и из-за высокой концентрации этилена в газовой фазе – известного предшественника углеродных отложений на поверхности катализатора.

Для определения реакционной способности моно- и диароматических углеводородов были проведены эксперименты с их смесями с ГД (Смеси 2 и 3, см. Таблица 2.1.4). При добавлении 20 мас. % о-ксилола к ГД (Смесь 2) наблюдали практически полную конверсию топлива на катализаторе Rh60 ($X_{C2} > 99\%$), при этом были обнаружены следовые количества маслянистого остатка на выходе из реактора, а распределение продуктов конверсии было близким к равновесному (Рисунок 3.4.3 а). Содержание побочных продуктов C_1 - C_5 углеводород в газовой фазе превышало соответствующие значения при ПВК ГД (Таблица 3.4.3).

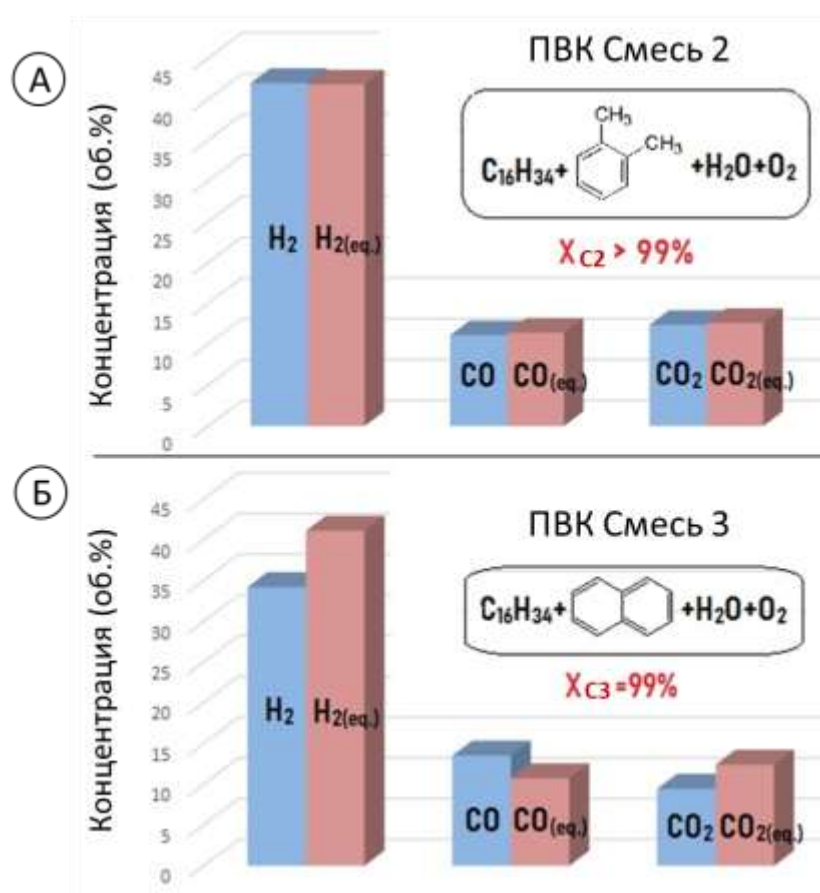


Рисунок 3.4.3 – ПВК Смесь 2 (а) и Смесь 3 (б) на катализаторе Rh60 при соотношениях $H_2O/C = 2,6$, $O_2/C = 0,4$ и $T = 750\text{ }^{\circ}C$: концентрации (об. %) H_2 , CO , CO_2 и их равновесные значения (eq.).

Добавление 5 мас. % нафталина к ГД (Смесь 3) приводило к снижению конверсии смеси до 99% (Рисунок 3.4.3 б). Концентрация основных продуктов реакции значительно отличалась от равновесных значений, а содержание побочных продуктов увеличивалось (таблица 3.4.3).

Таблица 3.4.3 – Концентрации C1-C5 углеводородов после ПВК ГД, Смесь 2 и Смесь 3 на катализаторе Rh60.

Топливо	Концентрация (об. %)				
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	C ₅ H ₁₀
ГД	0,02	0,04	0,01	0,01	-
Смесь 2	0,30	0,43	0,15	0,03	0,01
Смесь 3	0,99	1,90	0,45	0,12	0,04

Паровая конверсия

Как упоминалось выше, весь кислород при ПВК дизельного топлива расходовался в узком каталитическом слое передней секции блока. Вероятно, реакция полного окисления в основном затрагивала алифатические углеводороды, которые характеризуются меньшей энергией C-C связи. Ароматические соединения окислялись значительно медленнее из-за прочных углерод-углеродных связей в ароматическом кольце, что обуславливало их низкую реакционную способность. Таким образом, в условиях ПВК ароматические углеводороды могли подвергаться паровой конверсии (механизм которой остается недостаточно изученным) и гидрированию ароматического кольца за счет водорода, образующегося в реакционной смеси, с последующим образованием нафтеновых углеводородов, обладающих более высокой реакционной способностью. Крекинг о-ксилола происходил преимущественно через реакции деалкилирования без раскрытия ароматического кольца.

Для сравнения реакционной способности алифатических, моно- и диароматических углеводородов в условиях паровой конверсии были проведены эксперименты с индивидуальными соединениями – ГД, о-ксилолом и 1-метилнафталином – с использованием каталитического блока Rh60 (Рисунок 3.4.4). В качестве модели диароматического соединения был выбран 1-метилнафталин, поскольку при стандартных условиях (с.у.) он находится в жидком состоянии, в отличие от нафталина, который при с.у. является твердым веществом.

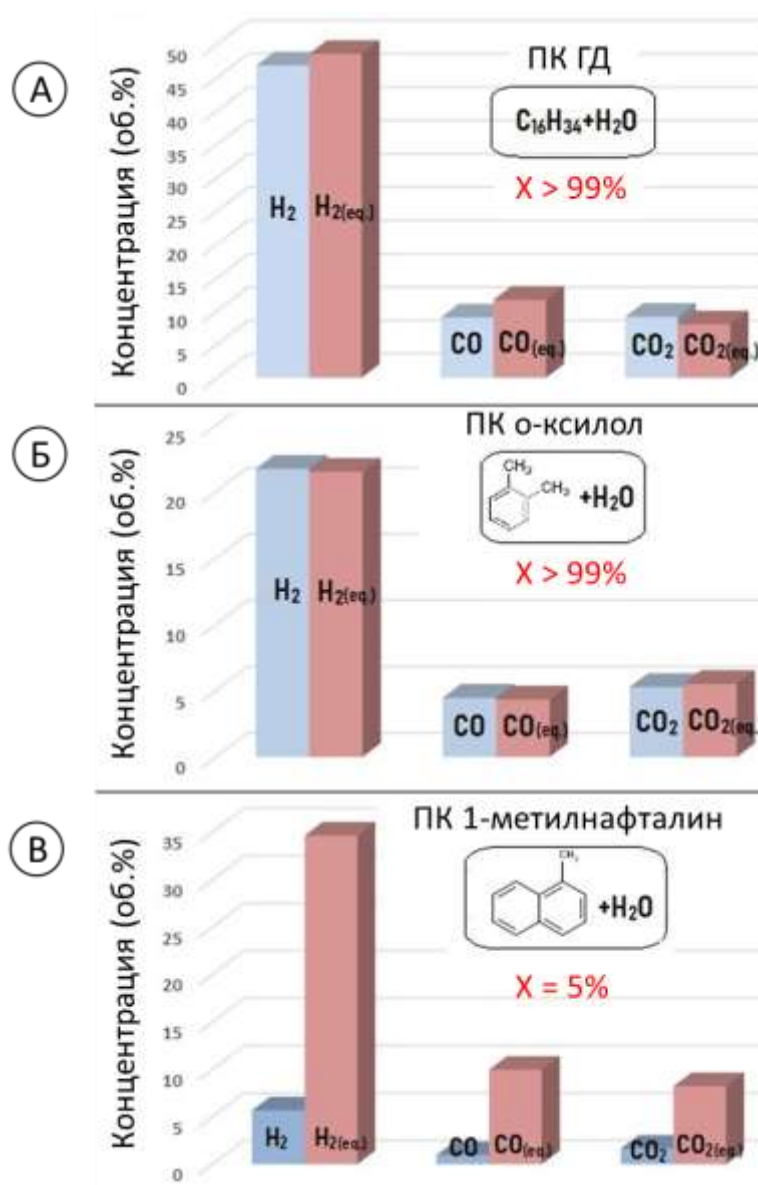


Рисунок 3.4.4 – ПК ГД (а), о-ксилол (б) и 1-метилнафталин (в) на катализаторе Rh60 при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$ и $T = 800^\circ\text{C}$: концентрации (об. %) H_2 , CO , CO_2 и их равновесные значения (eq.).

Паровая конверсия при $T_{\text{печи}} = 800^\circ\text{C}$ обеспечивала конверсию ГД и о-ксилола на уровне ~99% (Рисунок 3.4.4 а, б). В случае ПК о-ксилола распределение продуктов (H_2 , CO и CO_2) совпадало с равновесным (Рисунок 3.4.4 б), а содержание побочных продуктов CH_4 и C_2H_4 оставалось незначительным (Таблица 3.4.4). В экспериментах ПК ГД содержание побочных продуктов $\text{C}_1\text{-C}_5$ углеводородов в газовой фазе было высоким, а концентрации H_2 , CO и CO_2 на выходе не достигали равновесных значений. Это свидетельствовало о том, что паровая конверсия длинноцепочечных линейных алканов осложнялась образованием большого количества промежуточных соединений, что делало реакционную способность алифатических и

моноароматических соединений практически одинаковой. Эти данные хорошо коррелировали с результатами предыдущих экспериментов со смесью 1 (см. Рисунок 3.4.1 и Таблица 3.4.1).

В отличие от ГД и о-ксилола, 1-метилнафталин слабо реагировал с водяным паром, его конверсия составляла всего 5% (Рисунок 3.4.4 в). Выход H_2 , CO и CO_2 был незначительным, но наблюдалось заметное образование побочных продуктов C_1 - C_5 углеводородов (Таблица 3.4.4). Маслянистый остаток содержал нафталин (20 мас. %), 1-метилнафталин (79 мас. %) и полиароматические соединения (1 мас. %). Эти данные свидетельствовали о том, что в условиях ПК реакция деалкилирования 1-метилнафталина до нафталина доминировала, в то время как раскрытие ароматического кольца практически не наблюдалось. Также протекали реакции конденсации, приводившие к образованию полиароматических соединений, что способствовало отложению углерода.

Таблица 3.4.4 - Концентрации C_1 - C_5 углеводородов после ПК ГД, о-ксилол и 1-метилнафталин на катализаторе Rh60.

Топливо	Концентрация (об. %)				
	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
ГД	0,47	0,75	0,12	0,02	0,01
о-ксилол	0,02	0,02	-	-	-
1-метилнафталин	0,35	0,35	0,10	0,04	0,01

Для проверки возможности гидрирования ароматических соединений реакционная смесь была обогащена водородом в количестве 10 и 20 об. %, однако это не оказывало заметного влияния на ход реакции ПК – распределение продуктов и значения конверсии оставались практически неизменными. Это позволило предположить, что ключевую роль в конверсии различных классов углеводородов играли сопряженные процессы, активирующие реакции за счет промежуточных соединений, образующихся на поверхности катализатора и в газовой фазе в ходе каталитической конверсии дизельных компонентов. Эти промежуточные соединения могли обладать большей реакционной способностью, чем, например, молекулярный водород, присутствующий в модельной реакционной смеси.

3.5 Заключение к Главе 3

Проведённые физико-химические исследования свежеприготовленного $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}/\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$ катализатора методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии подтвердили высокую дисперсность активного компонента и однородность распределения Rh и $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}$ по поверхности носителя.

Было проведено исследование процесса паровоздушной конверсии н-гексадекана, моделирующего свойства дизельного топлива, на катализаторе $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}/\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$. Показано, что при объемной скорости потока $14000\text{--}30000\text{ ч}^{-1}$ и температуре 750

°C достигается полная конверсия н-гексадекана, а состав продуктов реакции близок к равновесным значениям.

При исследовании процесса паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива на катализаторе $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-8}\text{-}\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ было обнаружено, что при температуре 750 °C с увеличением объемной скорости потока с 14000 ч^{-1} до 30000 ч^{-1} происходит снижение конверсии со 100 до 97,8 %. Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим анализом показано, что неконвертированный остаток дизельного топлива на 78 мас. % состоит из моно-, би- и полиароматических углеводородов, которые с трудом превращались в синтез-газ и, наиболее вероятно, способствовали образованию углерода на поверхности катализатора.

Проведено сравнение паровоздушной и паровой конверсии н-гексадекана на каталитических блоках Rh/CZ/FCA разной длины. Выявлено, что как в паровой, так и в паровоздушной конверсии одним из основополагающих процессов является протекающий параллельно целевой реакции крекинг исходного топлива до более легких углеводородов, которые в дальнейшем в присутствии водяного пара подвергаются конверсии в целевые продукты – H_2 и CO .

Исследования реакционной способности ароматических соединений показали, что диароматика (нафталин, 1-метилнафталин) мало реакционно-способна, конверсия этих соединений в условиях реакции с водяным паром низка, что способствует интенсивному зауглероживанию катализатора. Реакционная способность моноароматики (о-ксилол) достаточно высокая, в условиях паровоздушной конверсии, при высокой температуре и в присутствии кислорода она эффективно конвертируется в водородсодержащий газ. Методом ТПО было показано, что скорость накопления углерода возрастала с увеличением содержания ароматических соединений в сырье.

Глава 4. Исследование дезактивации структурированного катализатора Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}-Θ-Al₂O₃/FeCrAl

В данной главе представлены результаты исследования устойчивости структурированного катализатора Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}-Θ-Al₂O₃/FeCrAl к дезактивации в условиях паровой и паровоздушной конверсии дизельного топлива: изучены особенности протекания процессов образования и удаления углеродистых отложений, возникающих при длительной работе катализатора в условиях ПВК; проведены сравнительные исследования эффективности окислительной регенерации катализатора кислородом воздуха и водяным паром, а также проанализирована морфология углеродных отложений и влияние их локализации на стабильность каталитического покрытия.

Обсуждаются результаты изучения влияния серосодержащих соединений, присутствующих в составе углеводородного топлива, на каталитическую активность и стабильность катализатора на основании проведенных экспериментов по ПК и ПВК модельной смеси, содержащей дибензотиофен, и исследования отложений на поверхности катализатора. Особое внимание было уделено изучению распределения серы и углерода по длине каталитического блока, выявлению механизмов дезактивации и возможностей восстановления активности катализатора после воздействия серосодержащих соединений.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работе [124].

4.1 Изучение протекания процессов отложения углерода на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе паровоздушной конверсии дизельного топлива.

Для изучения процессов удаления углеродных отложений предварительно проводили ПВК ДТ-3-К5 при GHSV = 30000 ч⁻¹ и соотношениях H₂O/C = 2,7, O₂/C = 0,35 (см. Эксперименты №15, Таблица 2.3.1, Глава 2). Методом ТПО было показано, что после 10 ч в потоке средняя скорость образования углерода на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA-1 составила 23,5 мг_с Γ_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

После ПВК дизельного топлива каталитический блок был извлечен из реактора без регенерации и изучен методом СЭМ с энерго-дисперсионным рентгеновским анализом. ПВК объединяет экзотермические реакции полного окисления и эндотермическую паровую конверсию. Процесс полного окисления углеводородов с участием кислорода воздуха идет быстро и локализован в передней части каталитического блока, тогда как паровая конверсия протекает более медленно и охватывает почти весь слой катализатора. Для СЭМ-исследований были выбраны образцы передней и концевой части каталитического блока.

Изображения СЭМ, полученные для свежеприготовленного и использованного каталитического блока, показали, что каталитическое покрытие не повреждается в ходе ПВК дизельного топлива покрытие Rh/CZA оставалось плотным и однородным как в передней, так и в концевой части блока (на Рисунке 4.1.1 представлены изображения передней части блока, концевая часть выглядела идентично). Это имеет особенное значение для передней части каталитического блока, где происходят высоко экзотермические реакции полного окисления углеводородов, поскольку данная часть блока подвергается быстрым изменениям температуры во время процедур пуска и останова реактора.

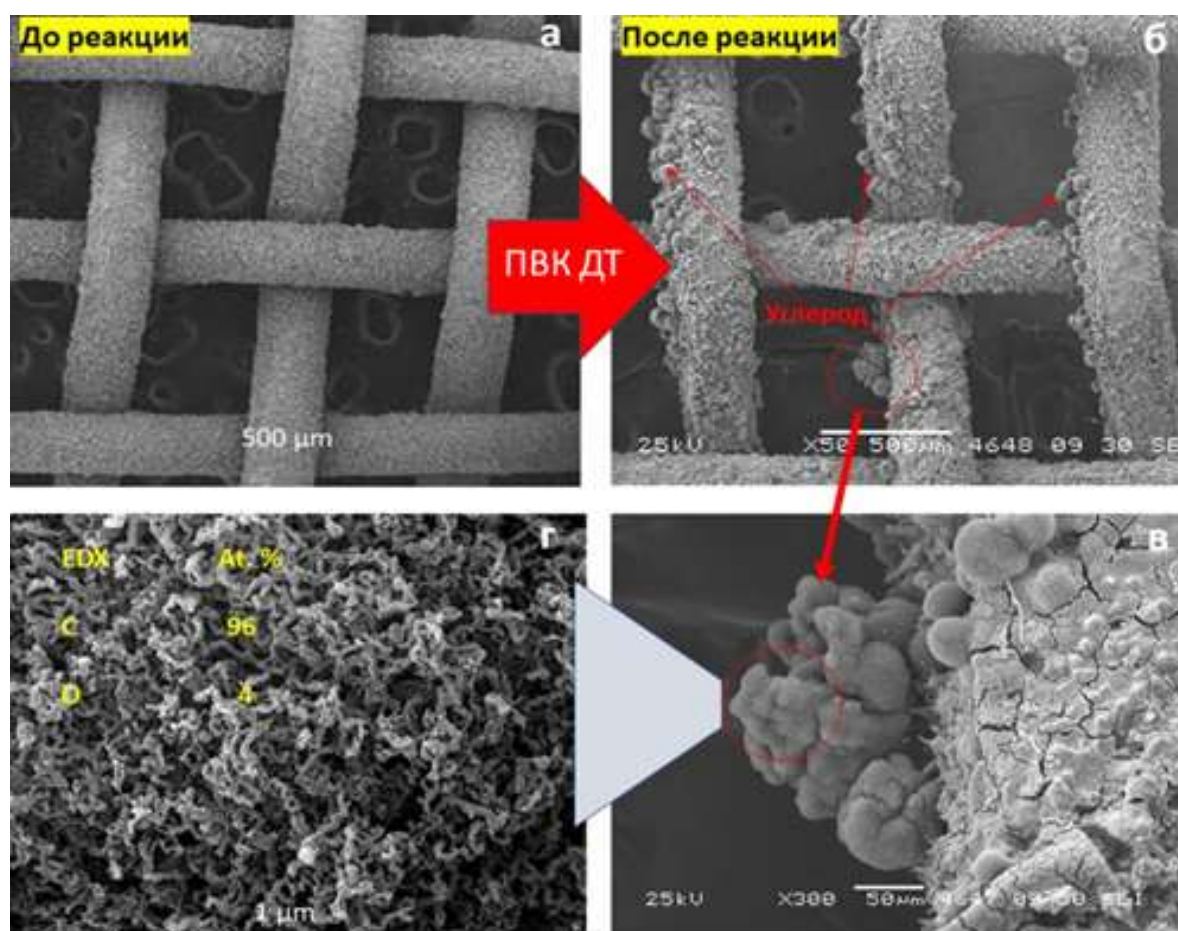


Рисунок 4.1.1 - СЭМ-изображения передней части катализатора Rh/CZ/FCA до (а) и после (б, в, г) ПВК дизельного топлива.

На поверхностях как передней, так и концевой части каталитического блока наблюдалось появление “наростов” размером 5–50 мкм. Согласно данным EDX анализа эти образования сформировались из углеродных нановолокон (Рисунок 4.1.1 в, г). Стоит отметить, что процесс коксообразования протекал на внешней поверхности каталитического покрытия и не вызывал его отслоения или значительного повреждения. Расположение углеродных отложений на поверхности катализатора упрощало процесс их окисления и удаления в ходе регенерации.

Так как реакцию ПВК дизельного топлива проводили при температуре 750°C с использованием водяного пара и кислорода воздуха, то для окислительной регенерации катализатора было целесообразно использовать один из этих реагентов. Для исследования процессов удаления углерода проводили окислительную регенерацию катализатора кислородом воздуха или водяным паром со скоростью нагрева печи реактора 10 °C/мин от 350 до 750°C в потоке смеси 20 об. % O₂ + 80 об. % Ar или 75 об. % H₂O + 25 об. % Ar. Состав продуктов реакции отслеживали с помощью масс-спектрометра.

Из Рисунка 4.1.2 видно, что реакция окисления углерода кислородом начинала активно протекать уже при температуре 450°C, окисление сопровождалось выделением CO₂ по реакции (16). В обзоре литературы было показано, что в реакциях конверсии углеводородов может образовываться два типа углерода: волокнистый (температура окисления 450-600 °C) и графитоподобный (температура окисления >700-800 °C). Как видно на Рисунке 4.1.2, большая часть углерода имело волокнистую природу, что совпадало с результатами, полученными СЭМ (Рисунок 4.1.1), и позволяло регенерировать катализатор еще до выхода печи реактора на рабочую температуру ПВК ДТ (750°C). После регенерации активность катализатора возвращалась на начальный уровень, при этом с помощью сканирующего электронного микроскопа было показано, что видимые следы разрушения каталитического покрытия отсутствовали.



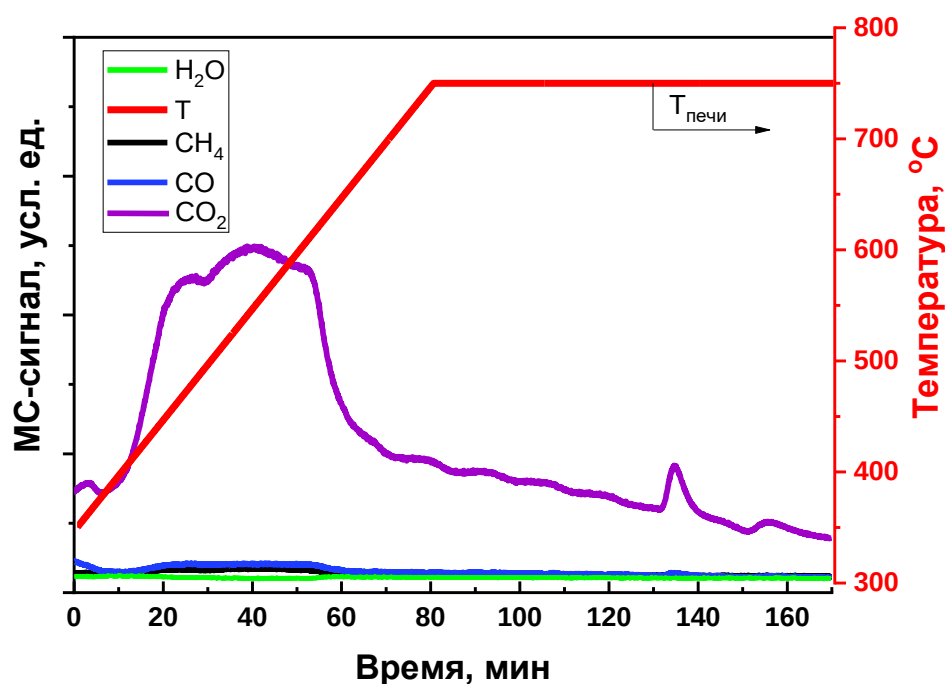


Рисунок 4.1.2 - Регенерация катализатора Rh/CZ/FCA в потоке смеси 20 об. % O₂ + 80 об. % Ar.

Паровоздушная конверсия дизельного топлива проводится в избытке водяного пара при соотношении $H_2O/C = 2-3$, причем, в отличие от кислорода, который расходуется в лобовой части каталитического блока, взаимодействие с водяным паром протекает по всей длине каталитического слоя. Поэтому целесообразно было выяснить возможность саморегенерации катализатора водяным паром в ходе протекания ПВК ДТ. Из Рисунка 4.1.3 видно, что реакция окисления образовавшегося углерода активно начинает протекать при температуре выше 550°C. При контакте перегретого водяного пара с углеродом на поверхности катализатора идут реакции (17), (18) с образованием водорода, углекислого газа и монооксида углерода:



Высокая интенсивность сигнала H₂ по сравнению с сигналами остальных продуктов реакции окисления углерода водяным паром была связана с высокой чувствительностью прибора к водороду. Следы углерода наблюдались и после 2 ч окислительной регенерации катализатора водой при температуре печи реактора 750°C.

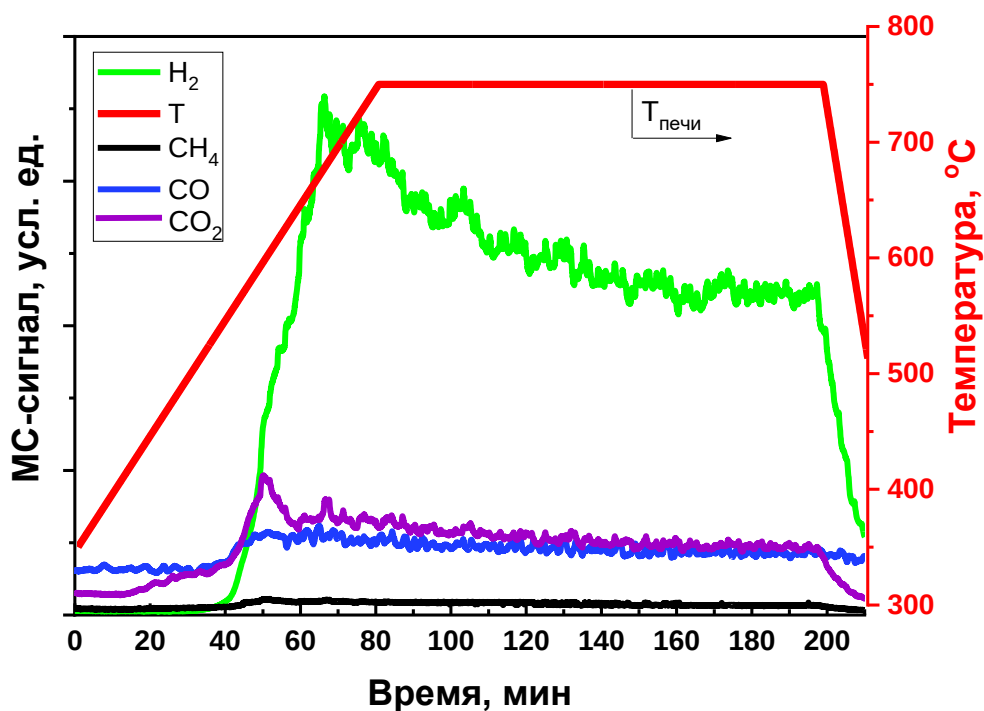


Рисунок 4.1.3 - Исследование регенерации катализатора Rh/CZ/FCA в потоке смеси 75 об. % H_2O + 25 об. % Ar.

Водород, выделявшийся в реакциях (17), (18), участвовал в образовании метана (реакции (19)–(21)), наличие которого также наблюдали на выходе из реактора:



Стоит отметить, что водяного пара в мольном соотношении подавали в ~ 13 раз больше, чем кислорода. Судя по динамике падения интенсивности сигнала CO_2 удаление углеродных отложений кислородом практически завершилось после 170 мин проведения процесса (Рисунок 4.1.2). В случае же регенерации водяным паром даже после 200 мин наблюдалось ее активное протекание, судя по отсутствию существенного снижения интенсивности сигналов CO , CO_2 и H_2 (Рисунок 4.1.3).

Исследования показали, что окисление кислородом воздуха углерода, образовавшегося в ходе ПВК дизельного топлива, наиболее эффективный способ регенерации катализатора. Скорость окисления углеродных отложений водяным паром при температурах ПВК ДТ задает межрегенерационный период работы катализатора, являясь одной из важнейших характеристик

катализатора. Проведения процедуры регенерации катализатора можно избежать, если удастся создать реакционные условия, в которых скорость углеродообразования не будет превышать скорость окисления углеродных отложений водяным паром. Согласно термодинамическим расчетам и полученным результатам экспериментальных исследований пары воды эффективно окисляют углерод только при температурах $>650^{\circ}\text{C}$, поэтому для обеспечения стабильной работы катализатора на реальном ДТ, содержащем ди- и полиароматические углеводороды, необходимо повысить температуру концевой части блока. Это может быть достигнуто за счет увеличения входного отношения O_2/C .

4.2 Изучение протекания процессов отложения серы на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA в ходе паровоздушной и паровой конверсии дизельного топлива

Содержание серы в топливе является важным фактором, влияющим на протекание его каталитической конверсии. В коммерческом дизельном топливе класса К-5 содержание серы не превышает 10 ppm [44]. В то же время, судовое дизельное топливо, а также сорта, используемые в войсках, часто содержат существенно больше серы – вплоть до нескольких сотен и даже тысяч ppm [5]. Ранее в обзоре литературы (см. Раздел 1.3.2, Глава 1) обсуждалось, что использование модельных топлив с повышенным содержанием серы (>50 ppm) приводит к ускоренной дезактивации катализатора [29, 73]. В связи с этим для изучения процессов отложения серы на катализаторе Rh/CZ/FCA была проведена серия экспериментов (см. Эксперименты № 16 - 19, Таблица 2.3.1, Глава 2) паровоздушной конверсии (ПВК) и паровой конверсии (ПК) модельной смеси ГД+ДБТ – н-гексадекана с добавкой 1000 ppm дибензотиофена (в пересчете на серу - 300 ppm).

На Рисунке 4.2.1 показано влияние добавки серы на протекание ПВК гексадекана. Добавление 300 ppm серы привело к увеличению выхода этилена на порядок по сравнению с чистым ГД. Одновременно существенно возросло образование побочных углеводородов $\text{C}_2\text{--C}_4$, что указывало на дезактивацию активных центров Rh, ответственных за реакцию паровой конверсии углеводородов. Конверсия топлива при наличии серы снижалась незначительно: после 5 часов в потоке она составила $\sim 98,8\%$, тогда как в случае чистого н-гексадекана достигала 100%. Тем не менее, даже небольшая потеря активности привела к накоплению значительных отложений углерода: по данным ТПО анализа после 5 часов работы в режиме ПВК ГД+ДБТ на поверхности катализатора образовалось около 197 мг углерода (преимущественно волокнистой природы), тогда как после ПВК чистого ГД было обнаружено менее 1 мг. Это свидетельствовало об активном протекании сажеобразования в присутствии серосодержащих соединений.

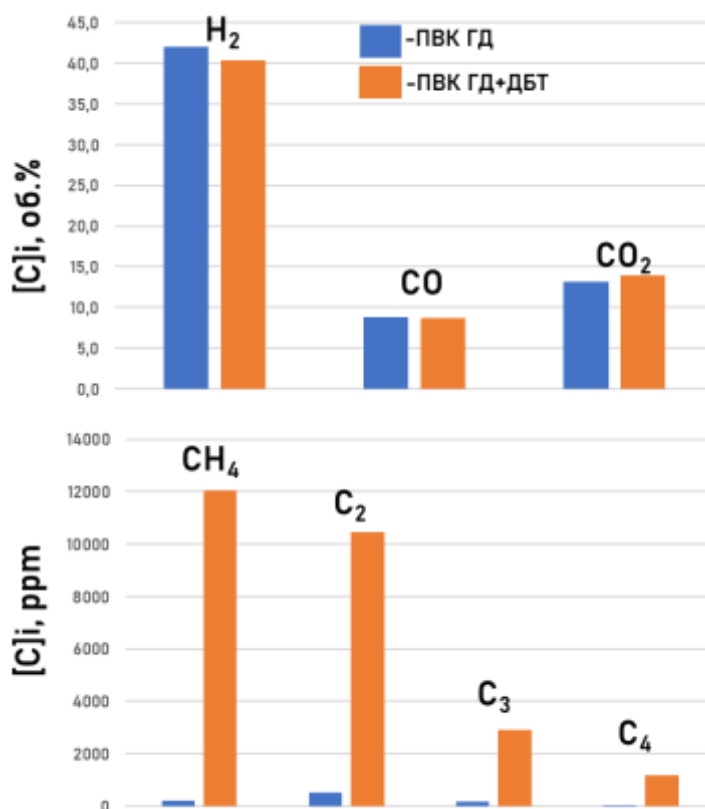


Рисунок 4.2.1 – Сравнение паровоздушной конверсии ГД с серой и без серы на катализаторе Rh/CZ/FCA при соотношениях $H_2O/C = 2,6$, $O_2/C = 0,4$ и $T = 750$ °C.

Методом ГХ–МС был проанализирован жидкий маслянистый остаток, собранный на выходе из реактора за 5 часов работы в режиме ПВК ГД+ДБТ (Таблица 4.2.1). Было установлено, что этот остаток состоял преимущественно из непрореагировавшего н-гексадекана, а также ароматических углеводородов (нафталина, бифенила и др.), частично образовавшихся, вероятно, из дибензотиофена в результате его конденсации и термического разложения. Также образование полициклических ароматических соединений в маслянистом остатке можно объяснить конденсацией промежуточных ненасыщенных углеводородов по механизму Дильса–Альдера.

Таблица 4.2.1 - ГХ-МС анализ маслянистого остатка после ПВК и ПК ГД+ДБТ.

Соединение	Содержание после ПВК, мас. %	Содержание после ПК, мас. %
Гексадекан	85,33	64,98
Нафталин	6,34	7,55
Бифенил	3,93	5,52
Фенантрен	1,68	0,17
1-Тетрадец	1,06	—
1-Тридец	0,50	3,08
1-Додец	0,34	8,15
Пирен	0,28	—
Антрацен	0,15	—
Дибензотиофен	0,12	0,20
1-Пентадец	0,10	0,17
Флуорантен	0,09	—
2-Фенилнафта	0,06	—
1-Ундецен	0,03	3,83
1-Нонен	—	1,77
1-Октен	—	0,76
Бензол	—	0,16
1-Гептен	—	0,15
1-Децен	—	3,52

Поскольку в ходе ПВК кислород воздуха полностью расходовался уже в лобовой части каталитического блока, а водяной пар подавался в избытке, представляло интерес проверить влияние серы на процесс паровой конверсии (ПК). На Рисунке 4.2.2 показано, что в режиме ПК добавление 300 ppm серы приводило к значительному снижению активности катализатора: конверсия топлива снизилась до ~87% за 5 часов. Концентрации побочных продуктов в газовой фазе существенно превышали значения, полученные при ПВК с серой. Данный эффект можно объяснить следующим образом: в условиях ПВК в лобовой зоне катализатора протекали быстрые экзотермические реакции с участием кислорода, тепло от которых шло на компенсацию энергетических потерь эндотермических реакций паровой конверсии в оставшейся части каталитического слоя. Более высокие температуры на поверхности катализатора в ПВК препятствовали протеканию побочных реакций, таких как крекинг и полимеризация углеводородов. В ПК, напротив, в условиях более низких температур скорость протекания эндотермических реакций конверсии замедлялась, а накопление промежуточных продуктов увеличивалось, что способствовало образованию стабильных углеродных отложений на каталитической поверхности, особенно при её отравлении серой.

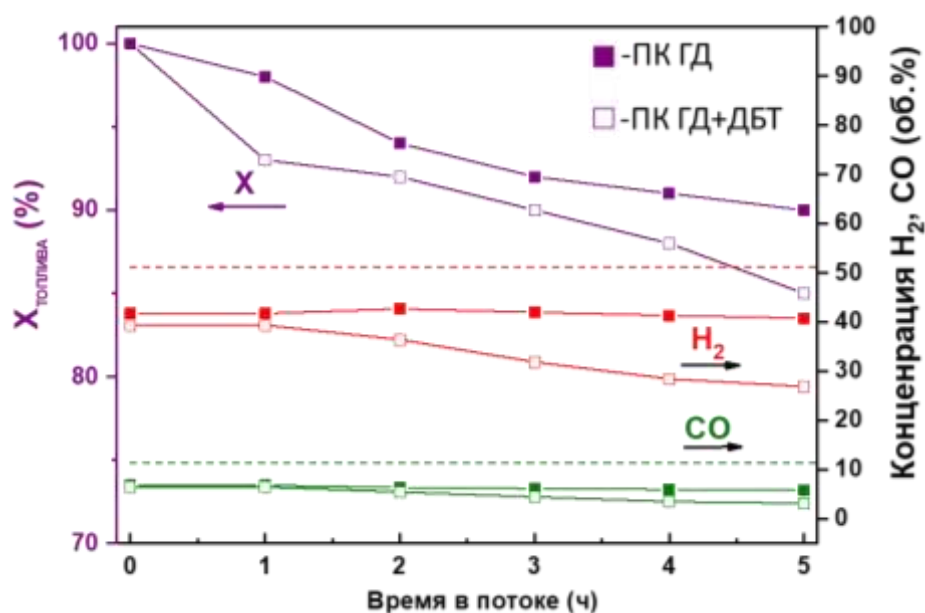


Рисунок 4.2.2 - Паровая конверсия ГД и ГД+ДБТ на катализаторе Rh/CZ/FCA при соотношении $H_2O/C = 3$ и $T = 800$ °C. Конверсия топлива (X), концентрации H_2 , CO (об. %) и их равновесные значения (пунктирная линия).

Дополнительные количественные данные по побочным продуктам реакции приведены в Таблице 4.2.2. Как видно, в присутствии серы концентрации метана и олефинов C_2 – C_5 существенно возрастали. В частности, содержание этилена увеличилось более чем втрое (с ~2 об. % до ~7,2 об. %). Таким образом, отрицательное влияние серы проявлялось еще сильнее в условиях паровой конверсии, приводя к ускоренному падению активности и интенсивному образованию побочных продуктов. По данным ГХ–МС, состав маслянистого остатка после ПК ГД+ДБТ оказался еще более богат ароматическими и непредельными углеводородами (Таблица 4.2.1), чем после ПВК. Увеличение доли тяжелых ароматических продуктов при ПК объяснялось снижением активности катализатора вследствие накопления отравляющих отложений серы и углерода. Этот результат согласовывался с более низкой конверсией топлива (87%) и повышенным выходом побочных олефинов, наблюдаемыми в присутствии серы в режиме ПК.

Таблица 4.2.2 - Концентрации C_1 – C_5 углеводородов после ПК ГД и ПК ГД+ДБТ на катализаторе Rh/CZ/FCA-1.

Топливо	Концентрация (об. %)				
	CH_4	C_2H_4	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}
ГД	0,83	1,99	0,61	0,28	0,10
ГД+ДБТ	2,18	7,18	2,51	1,68	0,20

После эксперимента ПВК ГД+ДБТ каталитическое покрытие с блока Rh/CZ/FCA-1 было частично отделено с лобовой и хвостовой частей и исследовано методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с элементным картированием. На Рисунках

4.2.3 и 4.2.4 представлены карты распределения элементов, демонстрирующие накопление углерода и серы на поверхности катализатора. Видно, что отложения углерода присутствовали как в начале, так и в конце каталитического блока. Содержание серы на поверхности катализатора оказалось крайне низким (менее 0,1 мас. % от массы каталитического покрытия), ее распределение по поверхности было равномерным, без четко выраженной локализации в какой-либо зоне катализатора.

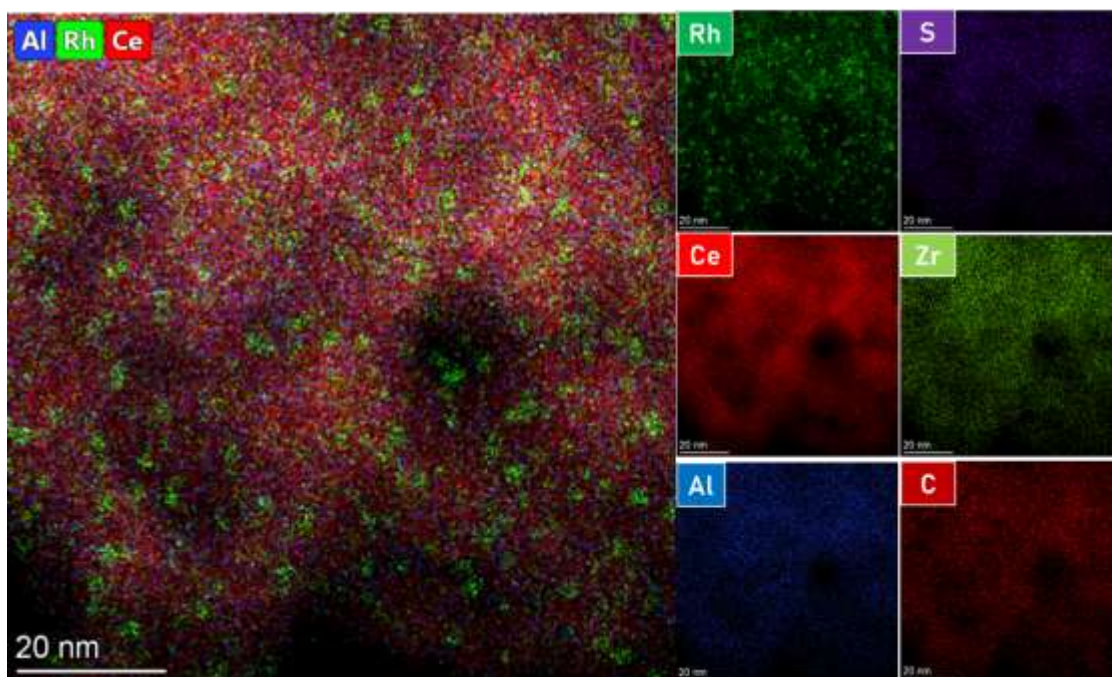


Рисунок 4.2.3 - Карта распределения элементов ПЭМ на поверхности лобовой части катализатора Rh/CZ/FCA-1 после паровоздушной конверсии ГД+ДБТ.

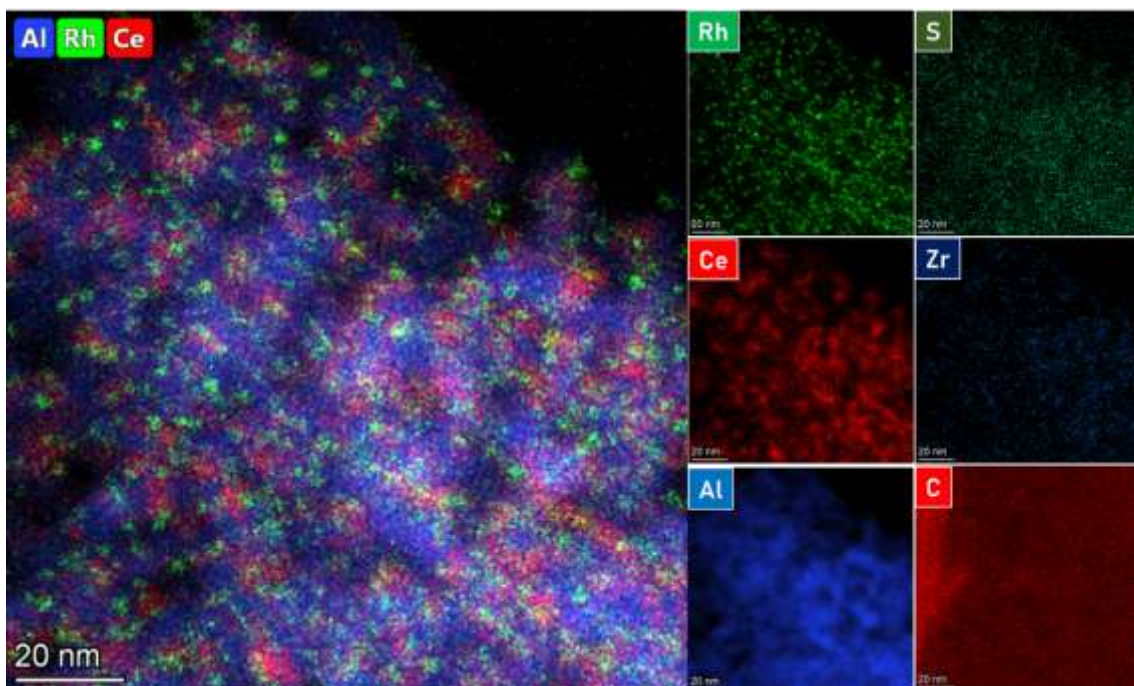


Рисунок 4.2.4 - Карта распределения элементов ПЭМ на поверхности хвостовой части катализатора Rh/CZ/FCA-1 после паровоздушной конверсии ГД+ДБТ.

Для более детального изучения морфологии образовавшихся углеродных отложений часть сетки катализатора, извлечённая из лобовой и хвостовой зон блока, была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с элементным картированием. Установлено, что в лобовой зоне катализатора формировались обильные волокнистые углеродные отложения (Рисунок 4.2.5), тогда как в хвостовой части такие отложения практически отсутствовали. Это объяснялось наличием локальных зон перегрева именно в лобовой части блока, возникающих из-за экзотермических реакций с участием кислорода. Несмотря на то, что в целом умеренно высокая температура в условиях ПВК способствовала более полному превращению тяжёлых углеводородов и снижению общего зауглероживания катализатора, чрезмерный локальный перегрев мог приводить к термическому пиролизу топлива с образованием волокнистого углерода. В хвостовой же зоне, где подобные локальные перегревы отсутствовали и температуры были относительно ниже, условия для реакций пиролиза не выполнялись.

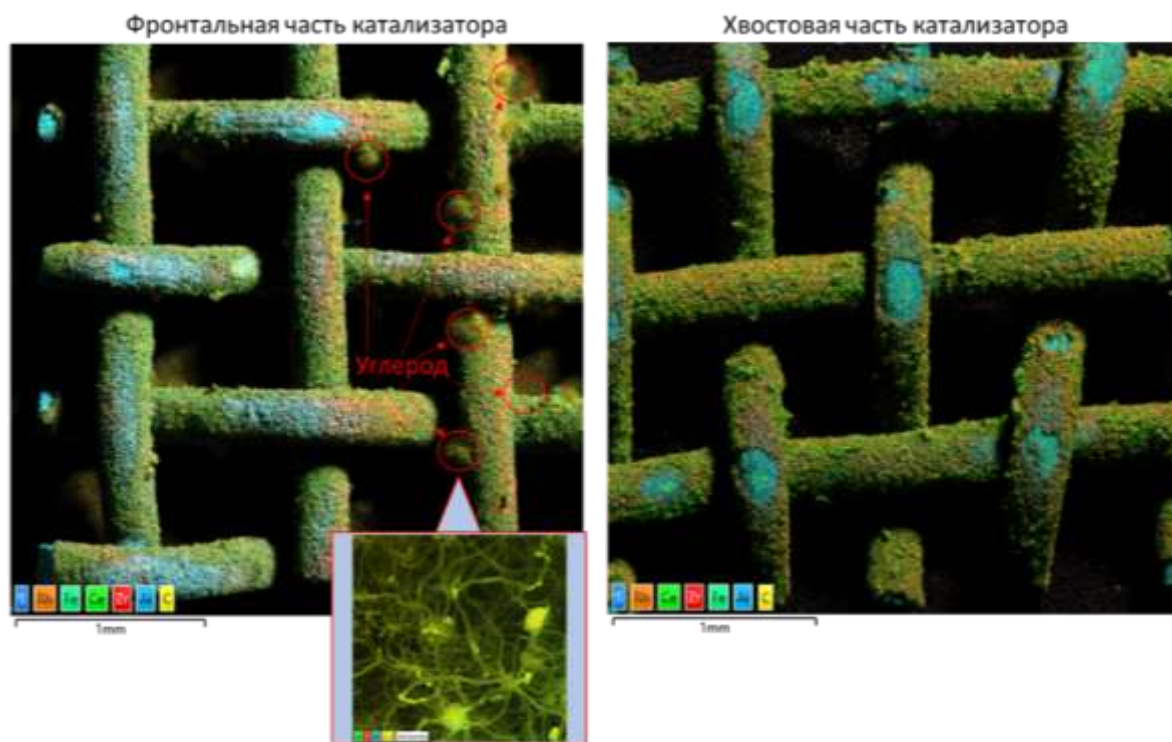


Рисунок 4.2.5 – Микрофотографии СЭМ лобовой и хвостовой части катализатора Rh/CZ/FCA-1 после ПВК ГД+ДБТ.

Равномерное распределение серы по длине катализатора (см. Рисунки 4.2.3 и 4.2.4) указывало на отсутствие заметной диффузии или миграции отложений серы во время реакции. Однако с помощью EDX-анализа была обнаружена небольшая область в лобовой части образца с повышенным содержанием S (Рисунок. 4.2.6). Элементное картирование показало, что в этой зоне сформировался агломерат частиц родия, и именно на них сконцентрировались отложения серы, вероятно адсорбированной на поверхности Rh (Рисунок 4.2.6 б). Данный факт свидетельствовал о том, что в ходе реакции в присутствии серы происходила локальная агломерация частиц активного компонента. Вероятно, адсорбция серы на поверхности родия приводила к ослаблению взаимодействия металлических частиц с носителем и облегчала их спекание. Образовавшиеся более крупные частицы родия обладали повышенной способностью удерживать адсорбированную серу, что и объясняло наблюдаемое совместное накопление серы и родия в отдельных областях катализатора.

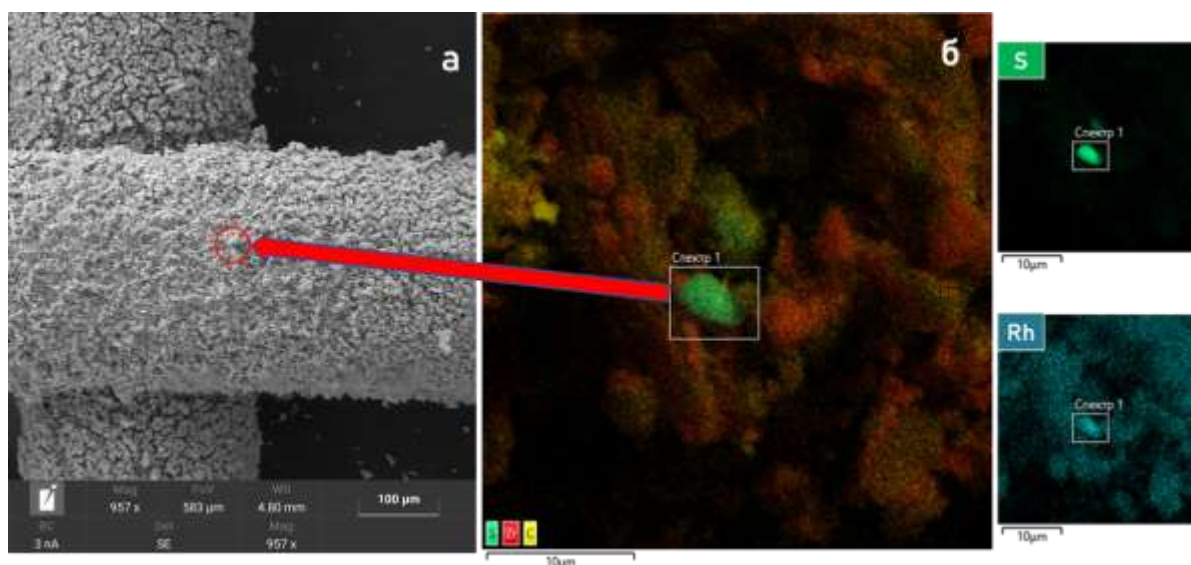


Рисунок 4.2.6 – Микрофотографии СЭМ лобовой части катализатора Rh/CZ/FCA после ПВК ГД+ДБТ: (а) общий вид поверхности; (б) выделенная область с повышенной концентрацией S.

Для восстановления активности отравленного серой катализатора была предпринята попытка его окислительной регенерации. Поскольку рабочий режим ПВК осуществляли при $T = 750^{\circ}\text{C}$ в присутствии водяного пара и кислорода воздуха, в качестве реагентов для регенерации целесообразно было использовать либо пар, либо кислород. Процесс удаления серы, накопленной на катализаторе Rh/CZ/FCA-1 в ходе ПВК ГД+ДБТ, исследовали при $T = 750^{\circ}\text{C}$ в потоке воздуха или смеси 75 об. % H_2O + 25 об. % N_2 .

После регенерации образцы катализатора были проанализированы методом ПЭМ с элементным картированием (для выявления остатков серы). Было установлено, что ни паровая, ни воздушная обработка не привели к заметному удалению серы с катализатора: даже после часовой окислительной регенерации сера по-прежнему была равномерно распределена по всей поверхности Rh/CZ/FCA, хотя и в низкой концентрации. Используемые условия регенерации не позволили полностью удалить серосодержащие отложения, закрепившиеся на каталитическом покрытии. Это находит отражение и в микрофотографиях: до и после регенерации морфология катализатора и характер распределения S практически не изменились (Рисунки 4.2.7 и 4.2.8). Следовательно, саморегенерация катализатора в ходе реакции (за счет присутствия воды или кислорода) не происходила, и для эффективного удаления серы требовались более жесткие условия или специальные методы восстановления активности.

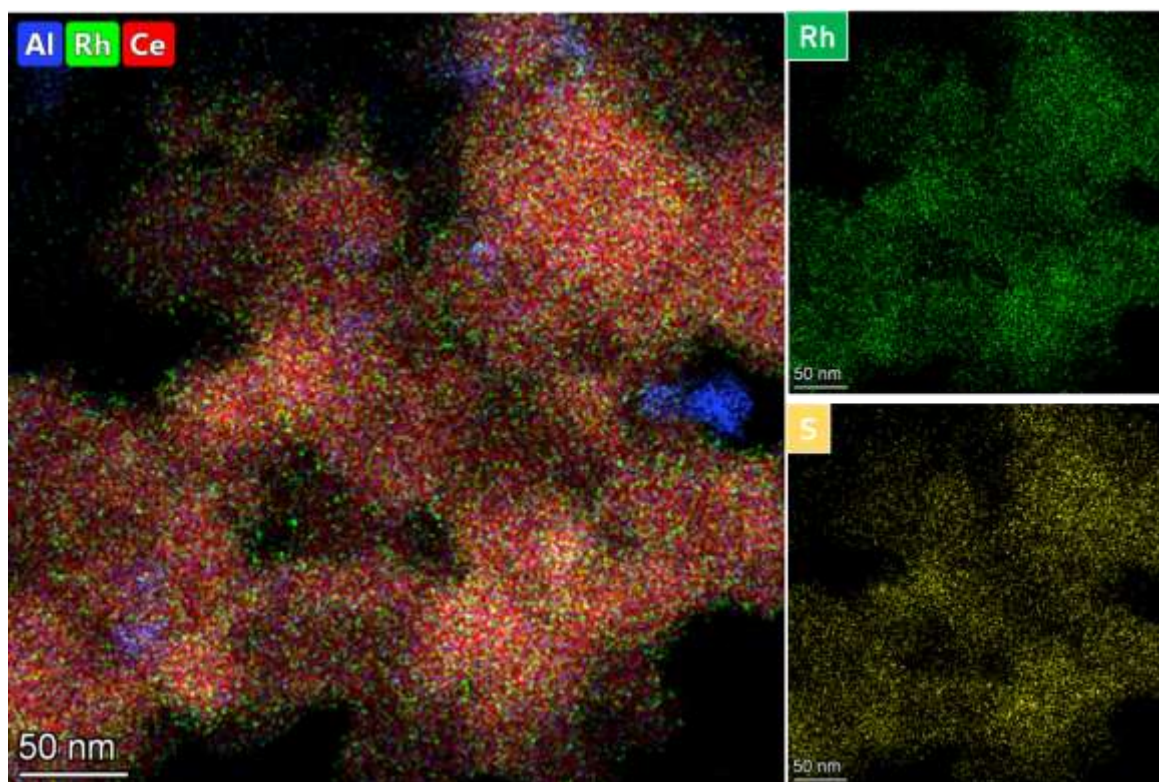


Рисунок 4.2.7 - Микрофотографии катализатора Rh/CZ/FCA-1 после регенерации водой.

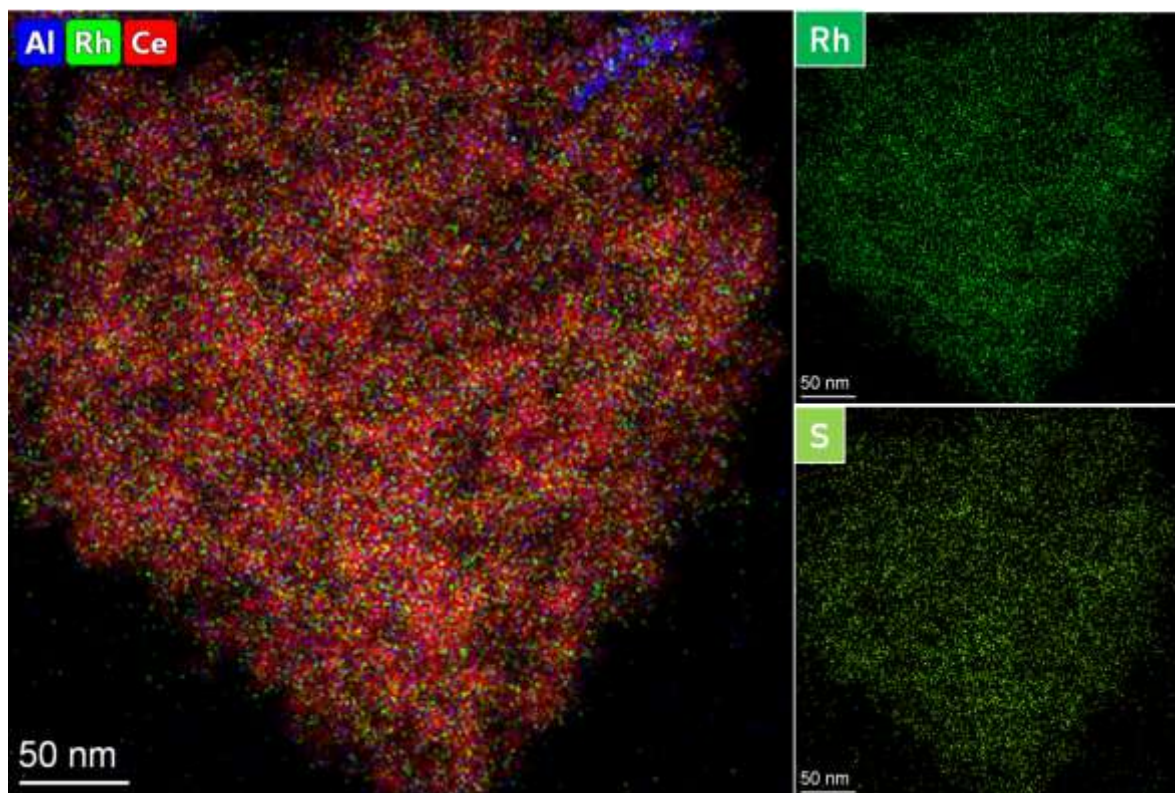


Рисунок 4.2.8 - Микрофотографии катализатора Rh/CZ/FCA-1 после регенерации воздухом.

4.3 Заключение к Главе 4

В ходе проведённых исследований было установлено, что в процессе паровоздушной конверсии дизельного топлива на катализаторе $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ происходило накопление углеродистых отложений преимущественно волокнистой структуры, локализованных на внешней поверхности покрытия. Методами СЭМ и ТПО было показано, что образование углерода происходило как в передней, так и в хвостовой части блока, при этом структура покрытия не разрушалась. Окислительная регенерация кислородом воздуха начиналась при $\sim 450^\circ\text{C}$ и позволяла полностью восстановить активность катализатора. При использовании водяного пара было показано, что удаление углерода происходило при температурах выше 650°C , что подчёркивало важность поддержания соответствующего температурного режима вдоль всего каталитического блока для обеспечения саморегенерации катализатора.

Исследования устойчивости катализатора к воздействию серы показали, что добавление дибензотиофена в топливо вызывало частичную дезактивацию $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора как в условиях паровоздушной, так и паровой конверсии, приводя к увеличению выхода побочных продуктов и росту зауглероживания. Это в большей степени сказывалось при проведении паровой конверсии, где $X_{\text{ГД}}$ снижалась до 87 %, а масса углеродистых отложений увеличивалась в десятки раз по сравнению с паровоздушной конверсией. С помощью ПЭМ и СЭМ было показано равномерное распределение серы по поверхности катализатора с локальным накоплением на укрупнённых частицах родия, что, наиболее вероятно связано с агломерацией активного компонента под действием серы.

Окислительная регенерация катализатора в потоке кислорода или пара при 750°C не позволила эффективно удалить серу. После обработки морфология покрытия и распределение серы оставались неизменными. Это подтвердило необходимость более жёстких условий или альтернативных методов регенерации для восстановления активности катализатора после контакта с серосодержащими компонентами топлива.

Глава 5. Модификация состава и структуры катализатора Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}-Θ-Al₂O₃/FeCrAl для повышения активности и стабильности в условиях конверсии дизельного топлива

В предыдущих Главах было показано, что катализаторы на основе родия, нанесённого на смешанные оксидные носители, проявляют высокую активность и стабильность в реакциях паровоздушной конверсии углеводородов. Однако для практического применения таких систем важным вопросом является снижение расхода дорогостоящего родия без ухудшения эксплуатационных характеристик. В связи с этим, в Главе 5 представлены результаты исследований различных подходов по модификации структуры и состава носителя, а также активного компонента катализатора Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}/Θ-Al₂O₃/FeCrAl: была усовершенствована методика нанесения смешанного оксида церия-циркония на фехралевую подложку с использованием метода соосаждения, позволяющего улучшить его дисперсность и, соответственно, увеличить его удельную поверхность; изучено влияние добавок платины и редкоземельных элементов (Gd, La, Pr) на характеристики родиевых катализаторов в реакции паровоздушной конверсии различных видов топлива. Основной целью исследований было выявление путей оптимизации состава катализатора, позволяющих снизить содержание родия при улучшении (или хотя бы сохранении исходных) каталитических характеристик.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работах [125,126].

5.1 Модификация методики нанесения смешанного оксида Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} на фехралевую подложку с целью улучшения контроля структурных и текстурных характеристик покрытия

Использованный способ нанесения слоя активного оксида Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} в образце Rh/CZ/FCA заключался в смачивании поверхности подложки раствором нитратов церия и циркония с последующими сушкой, разложением нитратов металлов до их оксидов при T = 700-800 °C и прокаливанием конечного образца при 800 °C на воздухе. Усовершенствованная методика нанесения активного оксида Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} в образце Rh/CZ/FCA-mod заключалась в соосаждении на поверхность структурированного блока гидроксидов церия и циркония из водного раствора их нитратов при гомогенном гидролизе аммиаком с их последующим термическим разложением до оксидов (см. Раздел 2.1, Глава 2).

Методом рентгенофазового анализа было показано, что в образце Rh/CZ/FCA-mod, полученном соосаждением, образовывалось больше фазы смешанного церий-циркониевого оксида, чем в образце Rh/CZ/FCA, к тому же, она была более дисперсной (Рисунок 5.1.1). Это согласовывалось с результатами, полученными в [127], где было показано, что носитель Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, приготовленный методом соосаждения в виде порошка, преимущественно состоял

из высокодисперсной ($D_{0.к.р.} = 5$ нм) фазы смешанного оксида с кубической решеткой. Определить параметр элементарной ячейки с достаточной точностью после нанесения смешанного оксида на поверхность сетки не представлялось возможным.

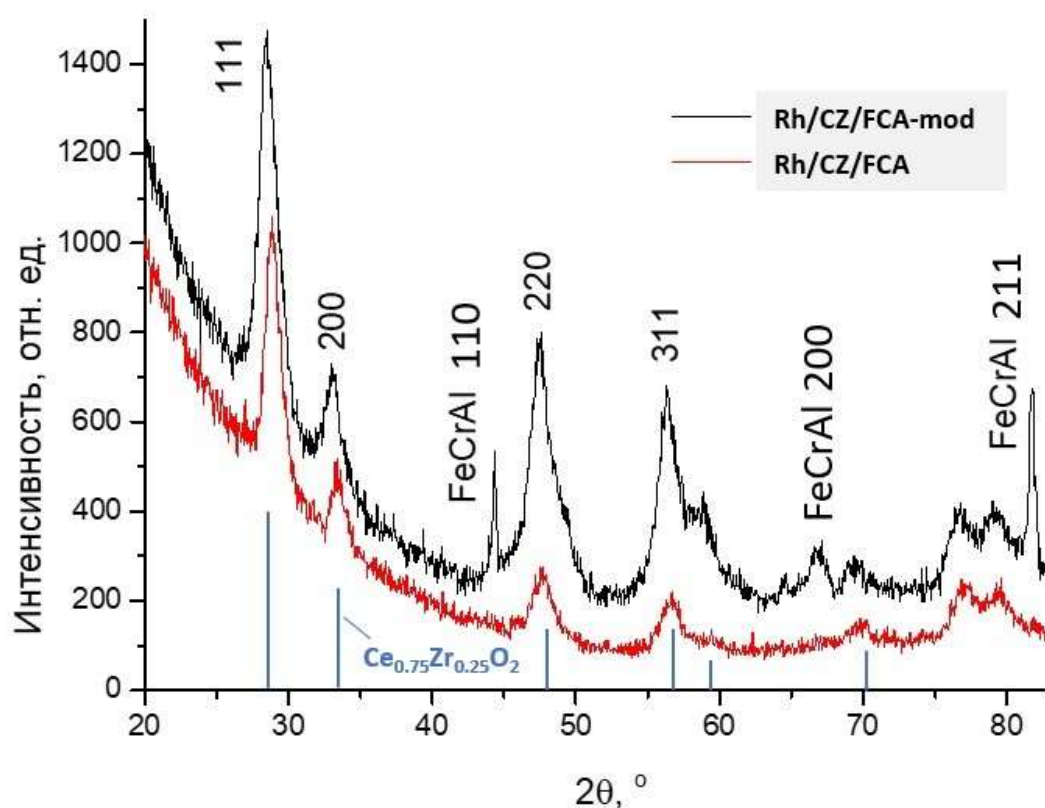


Рисунок 5.1.1 - Дифрактограммы образцов Rh/CZ/FCA-mod и Rh/CZ/FCA.

Согласно результатам измерения физической адсорбции азота удельная поверхность Rh/CZ/FCA катализатора, полученного пропиткой по влагоемкости с последующим термическим разложением нитратов предшественников, составляла $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для Rh/CZ/FCA-mod она была $3,7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из микрофотографий (Рисунок 5.1.2), полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, было видно, что частицы родия в образце Rh/CZ/FCA-mod имели средний диаметр менее 1 нм и находились в более дисперсном состоянии, чем в образце Rh/CZ/FCA.

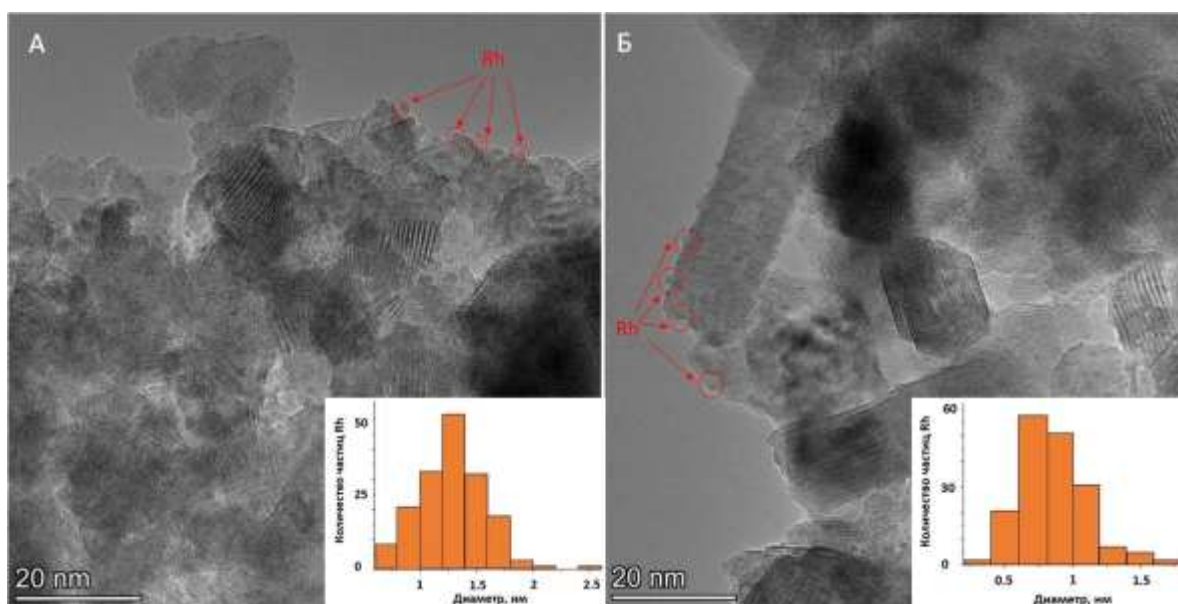


Рисунок 5.1.2 - ПЭМ изображения свежеприготовленных образцов Rh/CZ/FCA (А) и Rh/CZ/FCA-mod (Б).

Методом СЭМ было показано изменение морфологии поверхности катализатора при модификации методики нанесения. Если сравнить Рисунки 5.1.3 б и г, то видно, что в случае Rh/CZ/FCA-mod носитель $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ обволакивает игольчатые кристаллы Al_2O_3 , образуя объемное покрытие, скрывающее острые грани кристаллов.

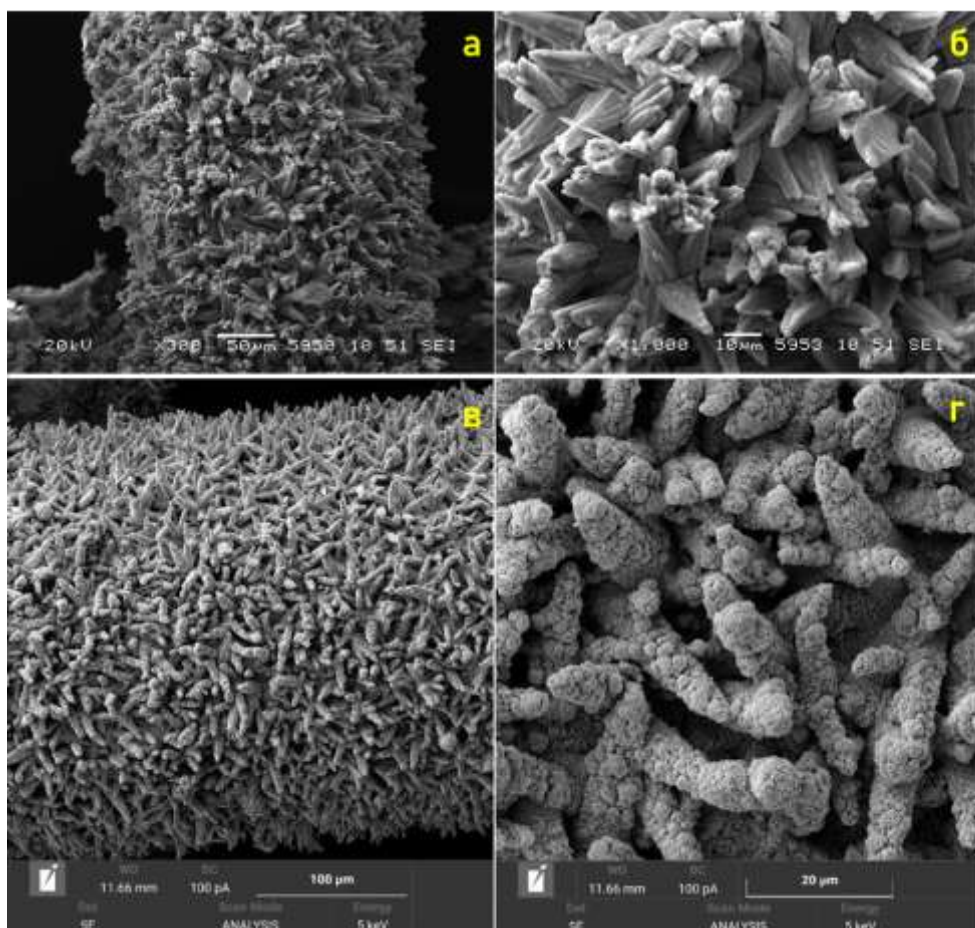


Рисунок 5.1.3 - СЭМ-изображения катализаторов Rh/CZ/FCA (а, б) и Rh/CZ/FCA-mod (в, г).

Полученные образцы были исследованы в ПВК модельной Смеси 4 (см. Эксперименты № 20 - 22, Таблица 2.3.1, Глава 2) при разных соотношениях O_2/C (Рисунок 5.1.4). Во всех экспериментах наблюдали полную конверсию топлива (маслянистый остаток на выходе из реактора отсутствовал). Однако на катализаторе Rh/CZ/FCA-mod удавалось достигать большей производительности по синтез-газу, а содержание побочных продуктов конверсии C_2-C_4 углеводородов было в несколько раз ниже, чем на Rh/CZ/FCA.

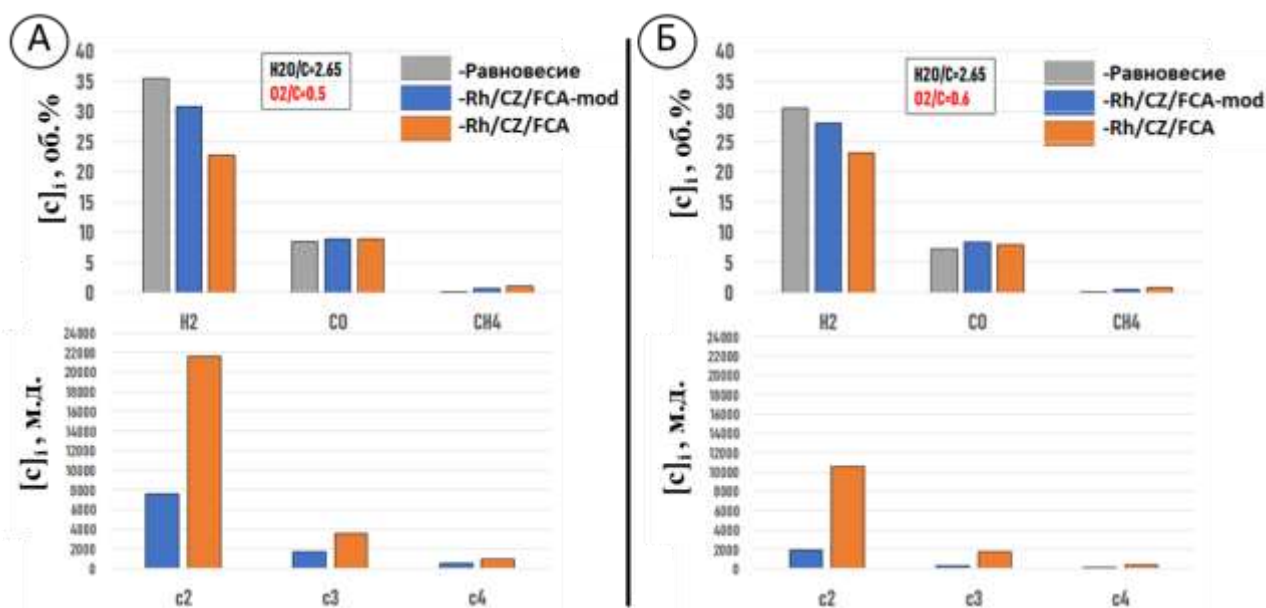


Рисунок 5.1.4 - Сравнение паровоздушной конверсии Смеси 4 на катализаторах Rh/CZ/FCA и Rh/CZ/FCA-mod при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,65$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,5$ (А) и $\text{O}_2/\text{C} = 0,6$ (Б).

Использование метода соосаждения позволило нанести на поверхность структурированного блока покрытие из смешанного церий-циркониевого оксида. В отличие от покрытия, приготовленного методом пропитки, оно характеризовалось составом, близким к однофазному, и меньшим размером частиц, что, соответственно, приводило к увеличению удельной поверхности. При нанесении родия методом сорбционно-гидролитического осаждения на носителе формировались частицы размером менее 1 нм. Это позволило увеличить активность Rh-содержащего катализатора в реакции ПВК модельной углеводородной смеси и уменьшить образование побочных продуктов.

Таким образом, образец Rh/CZ/FCA-mod был выбран для дальнейших ресурсных испытаний в ПВК коммерческого дизельного топлива ДТ-К5-3 в течение 200 часов. Процедура останов с охлаждением до комнатной температуры проводилась каждые 10 часов, перед последующим пуском проводилась окислительная регенерация (см. Эксперимент № 22, Таблица 2.3.1, Глава 2).

В ходе реакции в лобовой части катализатора наблюдали температуру $960\text{ }^{\circ}\text{C}$, а в хвостовой части $790\text{ }^{\circ}\text{C}$. Конверсия топлива на протяжении 200 часов была близка к 100%, образование маслянистого остатка на выходе из реактора не наблюдали (Рисунок 5.1.5).

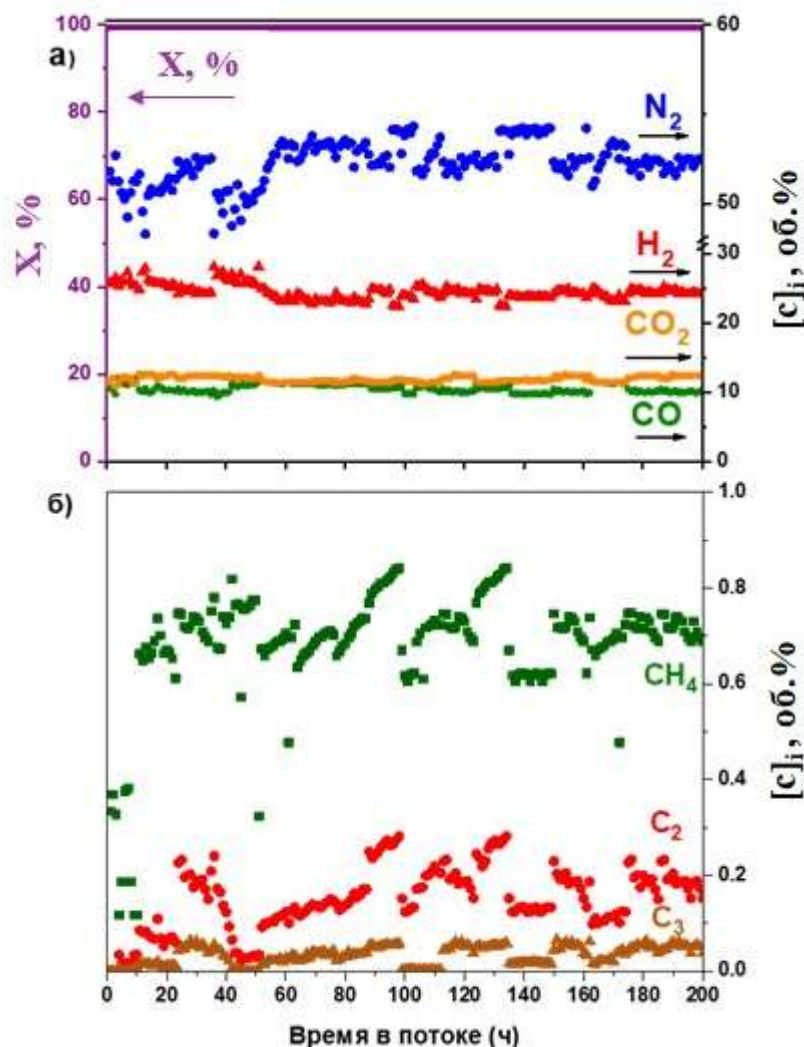


Рисунок 5.1.5 – Ресурсные испытания катализатора Rh/CZ/FCA-mod в паровоздушной конверсии дизельного топлива при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношениях $H_2O/C = 2$, $O_2/C = 0,7$: а) X - конверсия дизельного топлива (%), концентрации H_2 , N_2 , CO , CO_2 (в об.%) в пересчете на сухой газ; б) концентрации CH_4 и C_2 , C_3 углеводородов (об.%).

Стоит отметить, что несмотря на высокую конверсию топлива, на выходе из реактора были обнаружены следы сажи, что свидетельствовало о протекании процессов углеродообразования. На Рисунке 5.1.5 (б) видно, что образовывалось около 0,2 об. % C_2 углеводородов, преимущественно этилена, который является предшественником углерода. Легкие газообразные углеводороды формировались в результате крекинга более сложных углеводородов, входящих в состав дизельного топлива. Кроме этого, в ДТ содержались небольшие количества полиароматических соединений (<1 мас. %) конверсия которых протекала достаточно медленно, вероятно, их наличие в реакционной смеси также способствовала формированию углерода на поверхности катализатора.

По результатам ТПО анализа средняя скорость образования углерода на поверхности катализатора составила 8,6 мг_с/(Г_{кат}·ч). Визуально было выявлено, что сажа преимущественно образовывалась в лобовой части катализатора. Возможно, это было связано с протеканием гомогенных процессов крекинга и пиролиза в зоне смешения реагентов, расположенной перед катализатором. В связи с этим в дальнейшем были проведены исследования, направленные на снижение влияния побочных процессов, происходящих при формировании реакционной смеси (см. Главу 6).

Масса блока Rh/CZ/FCA-mod после ресурсных испытаний составила 10,65 г (при начальной массе 10,80 г). Таким образом, значимого изменения массы каталитического покрытия в течение 200 ч работы и 20 циклов пуска/останова не произошло. После ресурсных испытаний методом ПЭМ было показано, что частицы носителя $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ укрупнились и стали более окристаллизованными (Рисунок 5.1.6). Размер частиц Rh определить не удалось. Однако, карта распределения родия в образце показала, что Rh был достаточно равномерно расположен по частицам носителя. Кроме того, было обнаружено накопление остаточной серы в образце из серосодержащих соединений дизельного топлива (Рисунок 5.1.6 г).

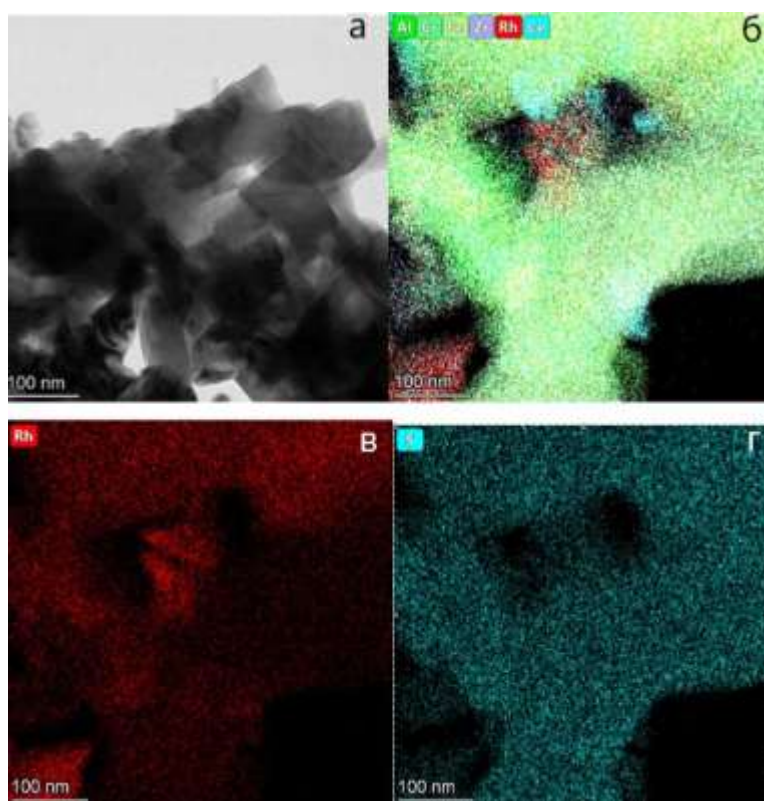


Рисунок 5.1.6 - а - ПЭМ изображение образца Rh/CZ/FCA-mod после ресурсных испытаний, б-г - элементное картирование.

5.2 Исследование влияния добавок Pt на активность и стабильность катализатора Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}-Θ-Al₂O₃/FeCrAl

Как упоминалось в Главе 1, ранее были испытаны порошковые катализаторы на основе Rh, Pt и Ru на носителе Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂ (CZ) в паровой конверсии н-гексадекана [28]. Было установлено, что в ряду Rh/CZ>Ru/CZ>>Pt/CZ активность и стабильность исследуемых катализаторов снижались. Родий в каталитической системе Rh/CZ лабилен к переходам Rh³⁺ ⇌ Rh⁰. Таким образом, участие родия в окислительно-восстановительных процессах является одной из причин высокой активности родиевых катализаторов, нанесенных на оксиды, характеризующиеся наличием активного кислорода. Платина часто используется в исследованиях из-за своей высокой толерантности к сере, активности в конверсии ароматических компонентов и более низкой стоимости по отношению к родию. Поскольку платина проявляет высокую активность в реакциях с участием кислорода воздуха, а родий (наиболее активный металл в паровой конверсии углеводородов) способствует разрыву C-C связи, то их совместное использование может приводить к синергетическому эффекту, благоприятно влияя на активность биметаллического катализатора в паровоздушной конверсии дизельного топлива.

С целью уменьшения содержания дорогостоящего родия предпринимались попытки использовать его биметаллические композиции с платиной. В работах [65,66,128] была показана высокая активность биметаллических RhPt катализаторов, нанесенных на CeO₂-ZrO₂, в ПВК дизельного топлива с низким содержанием ароматических углеводородов (менее 5 мас. %). Однако, роль Pt в конверсии углеводородов дизельной фракции осталась не полностью изучена, поэтому требовалось более детальное исследование подобных биметаллических систем на реальном дизеле и его модельных смесях с повышенным содержанием ароматики. Для решения этой задачи было проведено сравнение активности Rh-содержащего образца Rh50 с его биметаллической композицией Rh-Pt50 (мольное соотношение 1:1) (см. Таблицу 2.1.1, Глава 2). Также для изучения активности катализатора в реакциях с участием кислорода воздуха была применена двухзонная каталитическая система, состоящая из блока Pt10 длиной 10 мм, расположенного в лобовой части каталитического слоя, и блока Rh40 длиной 40 мм, расположенного в хвостовой части слоя (Рисунок 5.2.1).

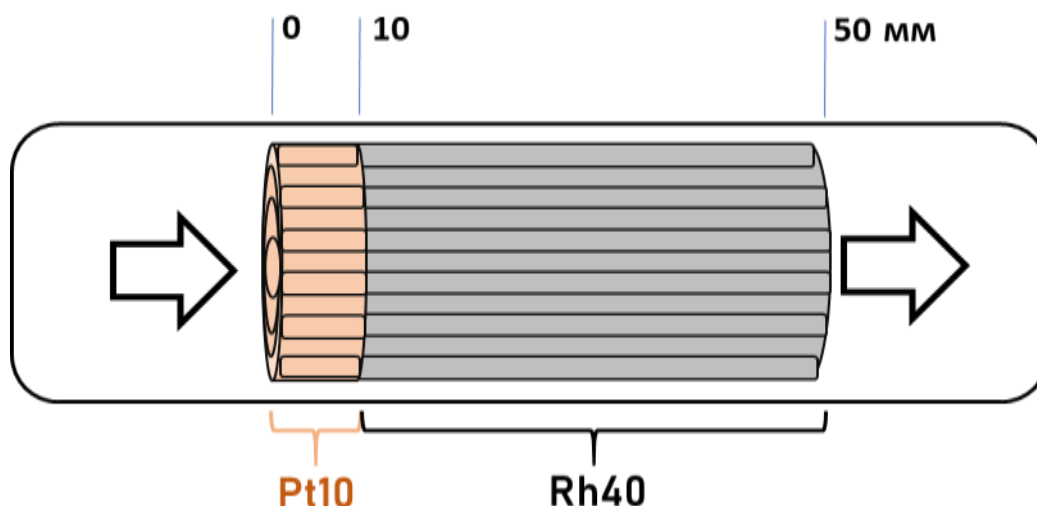


Рисунок 5.2.1 - Схема расположения каталитических блоков Pt10+Rh40.

На Рисунке 5.2.2 представлен состав продуктов конверсии (в пересчёте на сухой газ) после 25 часов в потоке ПВК ДТ на катализаторах Rh50, Rh-Pt50 и Pt10+ Rh40. Конверсия топлива на всех образцах была близка к 100%, образование маслянистого остатка на выходе из реактора не наблюдалось. Состав продуктов конверсии на Rh50 и Pt10+Rh40 совпадал и был близок к своим термодинамическим значениям.

Образование побочных продуктов C_2 - C_4 углеводородов наблюдалось на выходе из Rh-Pt50, это сопровождалось углеродообразованием со скоростью $6,6 \text{ мг}_c \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$, что в 11 раз превышало значения, полученные на образце Rh50 с таким же содержанием родия (Таблица 5.2.1). Из результатов измерения скорости сажеообразования было видно, что скорость зауглероживания платинового катализатора в лобовом слое (Pt10) была примерно в 8 раз выше скорости зауглероживания Rh40.

Таблица 5.2.1 - Скорость образования углерода на поверхности катализаторов после 25 часов ПВК ДТ.

Катализатор	$V_C, \text{ мг}_c \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$
Rh50	0,6
Rh-Pt50	6,6
Rh40	0,6
Pt10	4,9

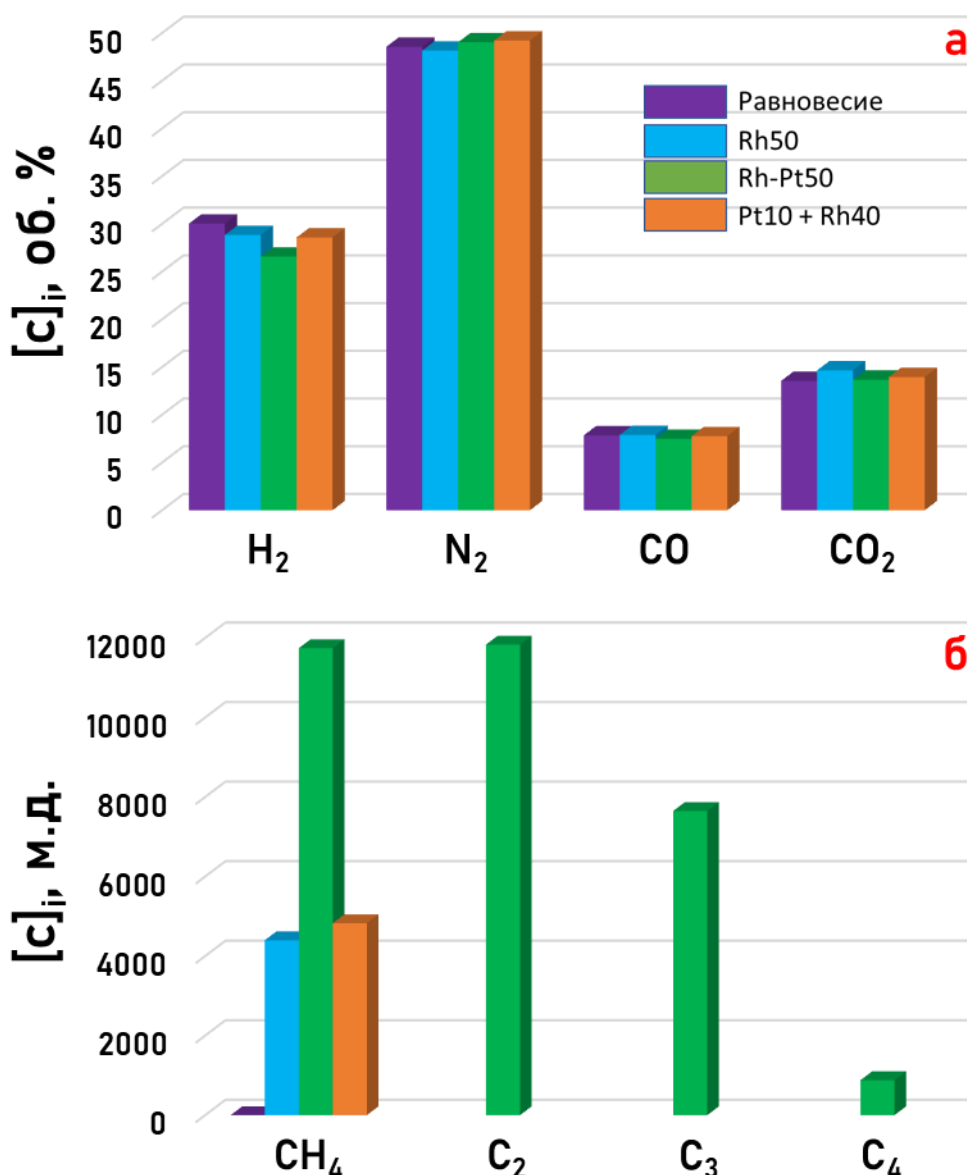


Рисунок 5.2.2 - Сравнение активности катализаторов Rh50, Rh-Pt50 и Pt10+ Rh40 в паровоздушной конверсии дизельного топлива при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношениях $H_2O/C = 2,7$, $O_2/C = 0,6$ после 25 часов в потоке.

Стабильная работа Pt10+Rh40 в ПВК ДТ, по-видимому, была связана с высокой активностью блока, содержащего родий, который обладал устойчивостью к зауглероживанию. Стоит отметить, что в используемом зимнем дизельном топливе было относительно низкое содержание ди- и полиароматических углеводородов (Таблица 5.2.1), наличие которых приводило к образованию сажи.

Для изучения влияния добавок платины в ПВК ароматических соединений была приготовлена модельная Смесь 4 с повышенным содержанием ароматики (см. Таблицу 2.5.1, Глава 2). На Рисунке 5.2.3 видно, что после 5 часов паровоздушной конверсии Смеси 4 наблюдалось снижение образования водорода на Pt10+Rh40. Концентрации побочных продуктов

на выходе из образца, содержащего платину, были в несколько раз выше, а конверсия топлива составила 98%. В свою очередь Rh50 демонстрировал конверсию близкую к 100 %.

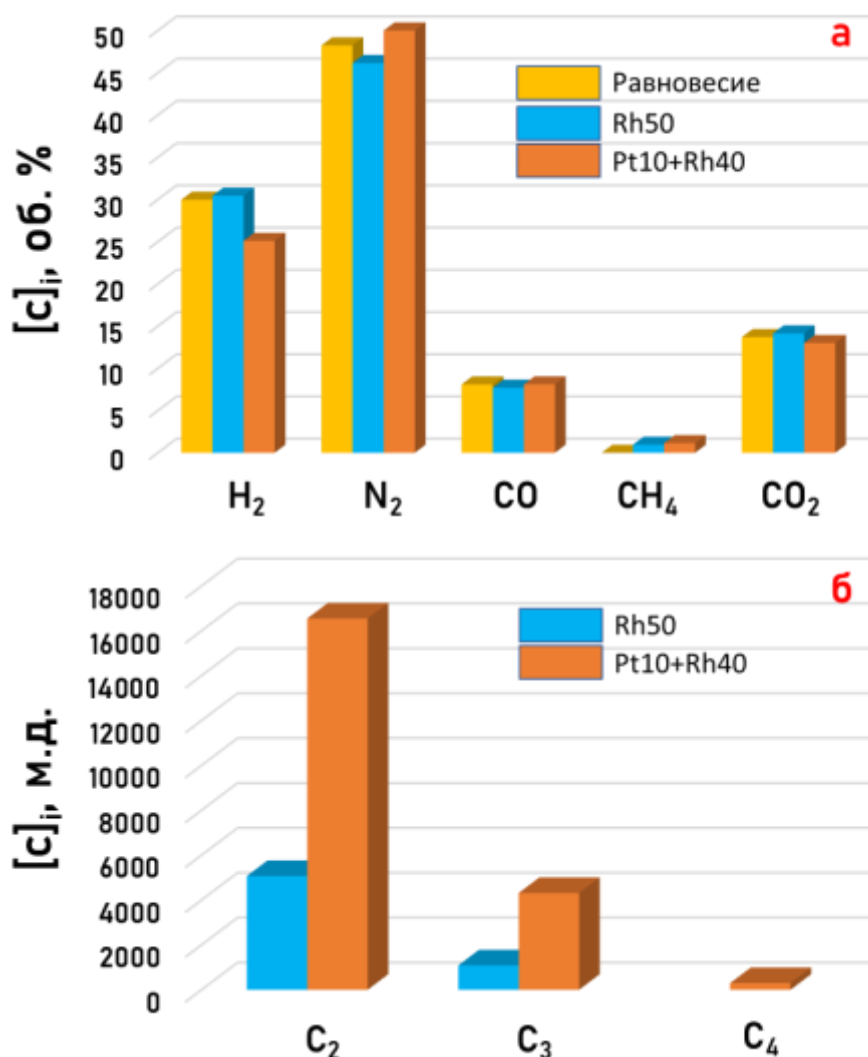


Рисунок 5.2.3 - Сравнение активности катализаторов Rh50 и Pt10+Rh40 в паровоздушной конверсии Смеси 4 при $T = 750^\circ\text{C}$ и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,65$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,6$ после 5 часов в потоке.

Полученные результаты подтвердили, что родий являлся более активным и устойчивым к зауглероживанию по сравнению с платиной в реакциях конверсии углеводородов дизельной фракции. С практической точки зрения добавление платины в состав катализаторов паровоздушной конверсии дизельного топлива с высоким содержанием ароматики не является целесообразным.

5.3 Исследование влияния добавок редкоземельных элементов (Gd, La, Pr) на активность и стабильность катализатора $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}-\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$

В предыдущих Главах 3 и 4 обсуждались результаты, полученные на катализаторе Rh/CZ/FCA, содержащим родий в количестве $\sim 0,24$ мас. %. За счет усовершенствования

методики формирования смешанного оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ (новый метод позволял получать преимущественно смешанную фазу CZ со структурой флюорита, см. Раздел 5.1). Так как прямая замена родия на платину не выявила каких-либо существенных преимуществ и, более того, скорее приводила к ухудшению каталитических характеристик, была предпринята попытка модификации носителя активного компонента добавками редкоземельных металлов. Как известно, такие добавки зачастую способствуют увеличению кислородной емкости, улучшению взаимодействия металл-носитель и повышению устойчивости к зауглероживанию катализатора. В свою очередь, это могло бы позволить уменьшить содержание дорогостоящего Rh без ущерба каталитическим характеристикам. Для проверки этой гипотезы были проведены исследования влияния добавок ряда лантаноидов $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$ к смешанному оксиду $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ для получения катализатора состава $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Ln}_{0,05}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ (Rh/CZLn/FCA). В исследовании использовали образцы катализаторов с фиксированным содержанием родия – 0,12 мас. %. Также стоит отметить, что носитель во всех случаях готовили уже по модифицированной методике (Таблица 2.1.11).

На первом этапе были проведены испытания катализаторов в условиях паровоздушной конверсии н-гексадекана (см. Эксперимент № 25, Таблица 2.3.1, Глава 2). Результаты испытаний представлены в Таблице 5.3.1.

Таблица 5.3.1 – Сравнение катализаторов в ПВК гексадекана при $T = 750^\circ\text{C}$ и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2,65$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,4$ после 5 часов в потоке.

Катализатор	Конверсия, %	Концентрация, об. %					Концентрация, ppm		
		H_2	N_2	CO	CH_4	CO	C_2	C_3	C_4
Rh/CZ/FCA-mod-2	98,0	38,2	36,6	10,7	0,61	13,3	4300	1400	800
Rh/CZG/FCA	99,9	41,8	34,8	9,5	0,10	13,6	1800	400	200
Rh/CZL/FCA	97,0	38,6	37,4	9,6	0,20	13,4	5200	1700	1000
Rh/CZP/FCA	99,9	40,6	35,3	10,7	0,10	13,0	2300	700	300
Равновесие	100	41,9	35,3	9,7	0,01	13,1	-	-	-

Наилучшие характеристики в условиях ПВК гексадекана продемонстрировал катализатор Rh/CZG/FCA с добавкой гадолиния. На данном образце достигалась практически полная конверсия гексадекана (99,9 %), содержание водорода составляло 41,8 %, а количество побочных C_2 , C_3 и C_4 углеводородов оказалось минимальным (1770, 440 и 150 ppm соответственно). Это свидетельствовало о высокой активности и селективности образца Rh/CZG/FCA.

После проведения каталитических испытаний была проведена оценка скорости зауглероживания катализаторов методом ТПО. Результаты измерений приведены в Таблице 5.3.2.

Таблица 5.3.2 – Скорость накопления сажи после 5 часов работы в ПВК гексадекана.

Образец катализатора	Скорость образования углерода V_c , мг _c /(г _{кат} ·ч)
Rh/CZ/FCA-mod-2	4,5
Rh/CZG/FCA	2,5
Rh/CZL/FCA	3,3
Rh/CZP/FCA	3,0

Минимальная скорость зауглероживания (2,5 мг_c/(г_{кат}·ч)) была зафиксирована на катализаторе с добавкой гадолиния (Rh/CZG/FCA). Таким образом, данный катализатор по этому параметру также оказалась наилучшим, среди исследованных образцов. Данный результат можно объяснить увеличением кислородной подвижности в носителе, что способствовало эффективной газификации образующегося углерода и улучшению способности катализатора к самоочистке поверхности.

Согласно литературным данным, ионный радиус Gd^{3+} (в координации VIII) составляет 1,053 Å, что существенно больше радиуса Ce^{4+} (0,97 Å) и меньше радиуса Ce^{3+} (1,143 Å) [129]. В смешанном оксиде $CeZrO_2$, где церий находится преимущественно в четырёхвалентном состоянии, ион Gd^{3+} изоморфно замещает Ce^{4+} в кристаллической решётке флюоритного типа [130]. Поскольку гадолиний обладает более низкой валентностью, его внедрение сопровождается формированием кислородных вакансий по механизму зарядовой компенсации. Эти вакансии играют ключевую роль в повышении подвижности кислорода и усилении окислительно-восстановительных свойств оксидной матрицы. Таким образом, Gd^{3+} не только стабильно встраивается в структуру $CeZrO_2$, но и существенно улучшает её кислородотранспортные и каталитические характеристики.

В отличие от гадолиния, добавка La^{3+} (радиус 1,160 Å) приводит к более выраженному расширению элементарной ячейки и уменьшению плотности кислородных вакансий, что снижает способность материала к обратимому кислородному обмену. Празеодим (Pr^{3+} , 1,126 Å), напротив, обладает переменной валентностью (Pr^{3+}/Pr^{4+}), что потенциально усиливает редокс-активность системы, но одновременно затрудняет контроль над равномерностью распределения вакансий и может снижать стабильность каталитических свойств при термоциклировании [131]. Как показано в работе [130], именно Gd^{3+} обеспечивает оптимальный баланс между формированием кислородных вакансий, стабилизацией флюоритной структуры и устойчивостью катализаторов к деградации при длительной эксплуатации.

Для оценки эффективности модификаций катализатора, проведённых в Разделах 5.1 и 5.3, было выполнено сравнение образца Rh/CZG/FCA с носителем, допированным гадолинием и приготовленным методом соосаждения (содержание родия составляло 0,12 мас. %), с образцом Rh/CZ/FCA-2 с носителем, полученным первоначальным методом (пропиткой) и содержанием родия 0,24 мас. % (каталитические свойства данного образца были описаны ранее в Главах 3 и 4). Сравнительные испытания проводили в условиях паровоздушной конверсии зимнего дизельного топлива ДТ-3-К5, содержащего 26,8 мас. % моноароматических углеводородов, 5,7 мас. % диароматики и 0,8 мас. % полиароматики. Полученные результаты представлены на Рисунке 5.3.1.

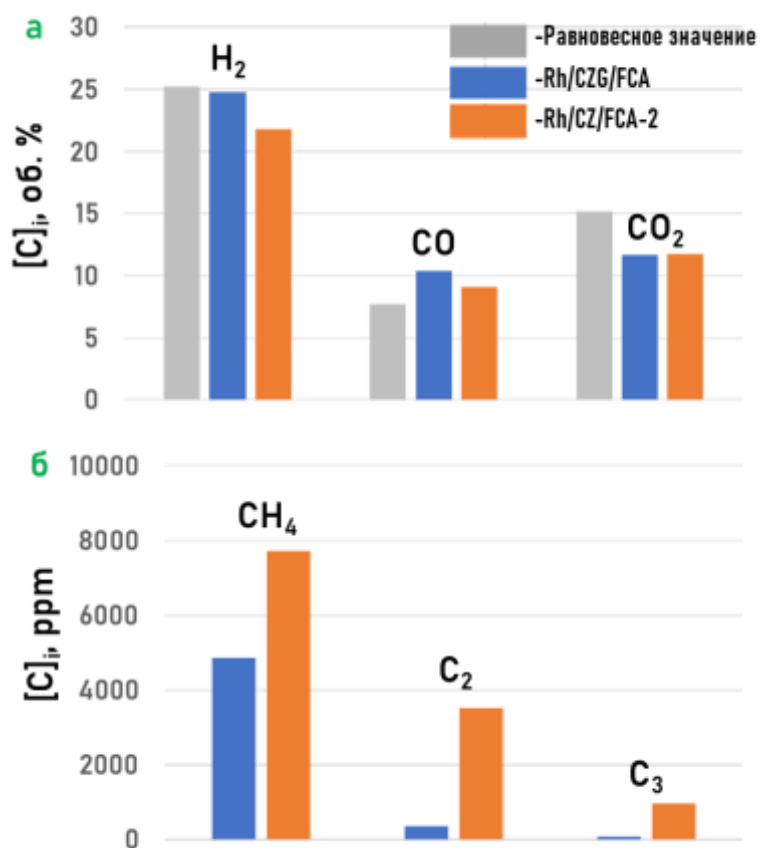


Рисунок 5.3.1 – Сравнение катализаторов 0,12% Rh/CZG/FCA и 0,24% Rh/CZ/FCA-2 в ПВК дизельного топлива при $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,7$ после 5 часов в потоке.

Состав синтез-газа, полученного на катализаторе Rh/CZG/FCA, был близок к термодинамически равновесному, отличался высоким содержанием водорода и низкими концентрациями побочных углеводородов. Таким образом, модификация катализатора гадолинием и использование метода соосаждения существенно улучшили его характеристики, обеспечив высокую эффективность процесса конверсии при сниженной в два раза загрузке дорогостоящего активного компонента – родия.

В завершении была проверена стабильность работы катализатора Rh/CZG/FCA в длительном (20 ч) эксперименте ПВК ДТ. Результаты испытаний представлены на Рисунке 5.3.2.

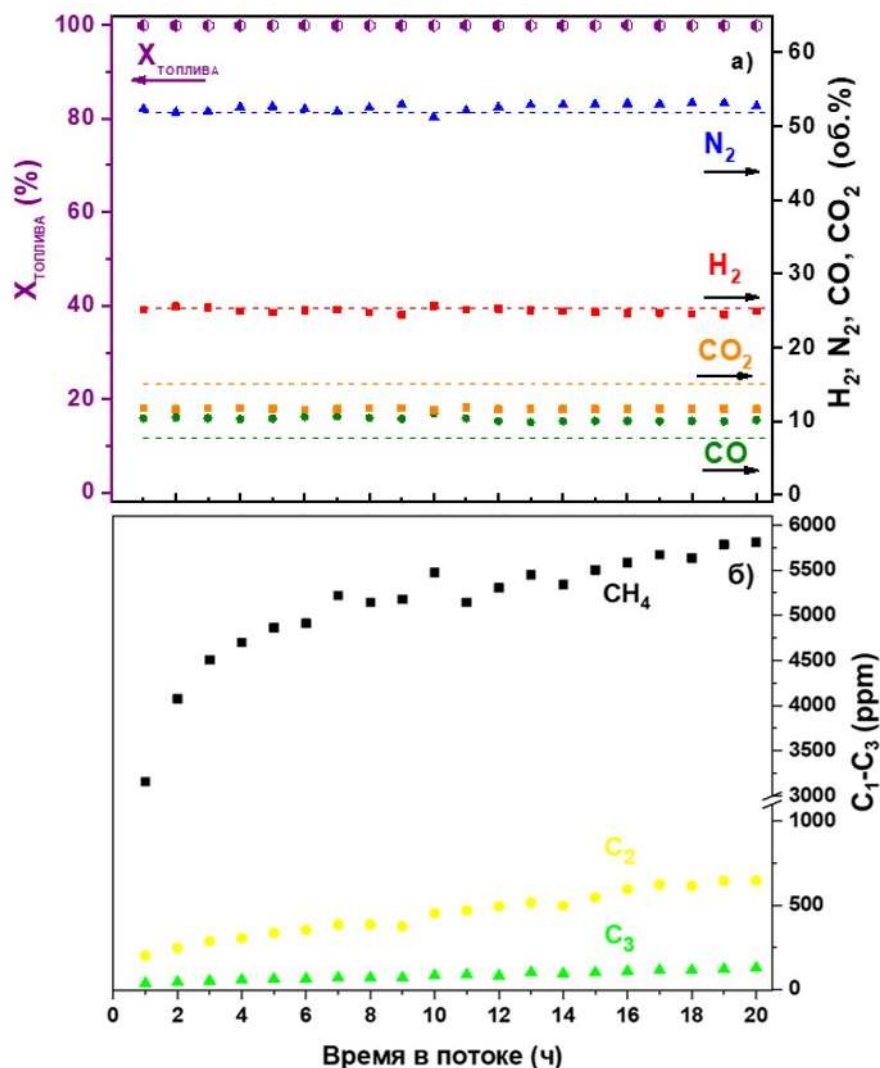


Рисунок 5.3.2 – Длительные испытания катализатора Rh/CZG/FCA в условиях ПВК дизельного топлива при $T = 750^\circ\text{C}$ и соотношениях $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1,9$, $\text{O}_2/\text{C} = 0,7$: конверсия топлива и состав основных продуктов реакции H_2 , N_2 , CO , CO_2 (об. %) и их равновесные значения (пунктирная линия) (а); содержание побочных продуктов C_1 - C_3 углеводородов (б).

В течение 20 часов испытаний катализатор Rh/CZG/FCA обеспечивал стабильную конверсию топлива, без заметного снижения активности. Содержание побочных продуктов незначительно возрастало со временем, что свидетельствовало о небольшом накоплении углерода, который легко подвергался удалению путем окислительной регенерации в токе воздуха, как было ранее показано в Разделе 4.1.

Таким образом, модификация катализатора Rh/CZ/FCA гадолинием позволила существенно улучшить его активность и стабильность, снизить склонность к образованию углеродистых отложений и уменьшить содержание родия в два раза без потери каталитических характеристик.

5.4 Заключение к Главе 5

В Главе 5 было показано, что модификация методики нанесения смешанного оксида $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ на поверхность структурированного носителя методом соосаждения позволила значительно увеличить удельную поверхность покрытия, уменьшить размер частиц активного компонента и, как следствие, повысить активность и снизить образование побочных продуктов в реакции паровоздушной конверсии.

Добавление платины к родию не дало значительного улучшения характеристик катализатора в условиях паровоздушной конверсии дизельного топлива с высоким содержанием ароматических соединений, а напротив, повысило склонность катализатора к зауглероживанию. В связи с этим, использование платиновых добавок в таких условиях представляется нецелесообразным.

Добавки редкоземельных элементов Pr и Gd к смешанному оксиду $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ положительно сказались на каталитических характеристиках структурированных блоков. По совокупности, катализатор с добавкой гадолиния ($\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$) демонстрировал наилучшие каталитические свойства: высокую конверсию топлива, близкий к равновесному состав синтез-газа, позволив снизить содержания родия в образце в 2 раза. Длительные испытания подтвердили его стабильность и устойчивость к образованию углеродистых отложений.

Таким образом, реализованные в Главе 5 подходы позволили существенно снизить содержание дорогостоящего родия в составе катализатора без потери его активности и стабильности. Разработанный состав $\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора был в дальнейшем испытан в полноразмерном макете топливного процессора дизельного топлива в синтез-газ (Глава 6).

Глава 6. Создание и испытание макета топливного процессора

Проведённые ранее исследования (Главы 3–5) продемонстрировали высокую эффективность разработанных катализаторов на основе родия и модифицированного оксида церия-циркония в реакциях паровоздушной конверсии (ПВК) дизельного топлива. На основании полученных результатов был сделан вывод о возможности применения данных катализаторов в составе автономных топливных процессоров для топливных элементов (ТОТЭ). Целью заключительного этапа диссертационной работы стало создание и испытание экспериментального макета топливного процессора, предназначенного для обеспечения работы ТОТЭ мощностью до 1 кВт.

Основные результаты, представленные в этой главе, опубликованы в работе [132].

6.1 Испытания макета топливного процессора

Описание макета и процедура выполнения экспериментов приведены в Разделе 2.3 Главы 2. Испытания изготовленного макета проводили в условиях паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива ДТ-3-К5. Условия испытаний представлены в Таблице 2.3.1, Эксперимент № 27.

На Рисунке 6.1.1 представлен график изменения температуры в четырех областях каталитического блока после запуска ПВК ДТ. Видно, что после подачи воздуха в риформер температуры, регистрируемые термопарами T_1 - T_4 , резко выросли в течение первых 30 секунд. Стационарные же значения $T_1=896$ °С, $T_2=842$ °С, $T_3=836$ °С, $T_4=767$ °С были достигнуты в течение 15 минут.

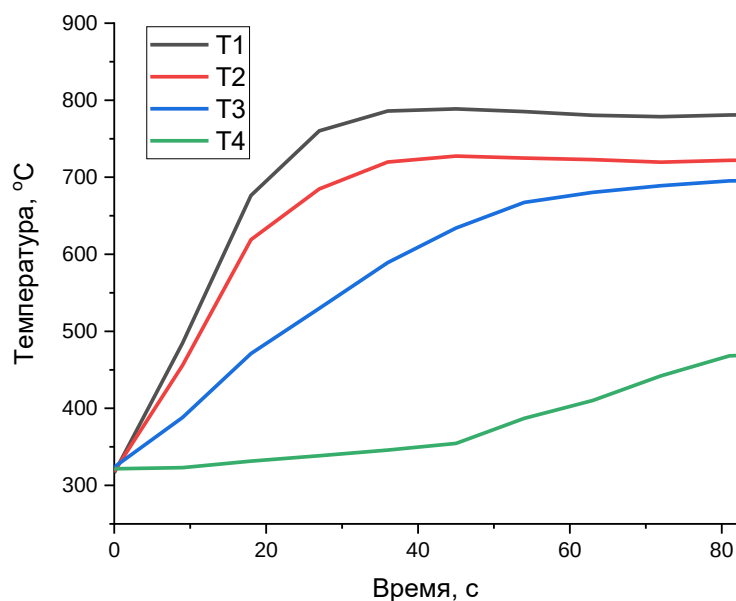


Рисунок 6.1.1 - График изменения температуры на поверхности катализатора от времени после пуск ПВК ДТ.

Анализ состава газовой смеси, непрерывно осуществляемый газоанализаторами в режиме реального времени показал, что уже спустя 50 секунд концентрация водорода достигла уровня около 20 об. %, что свидетельствовало о быстром начале реакции и высокой каталитической активности катализатора Rh/CZG/FCA-тп (Рисунок 6.1.2).

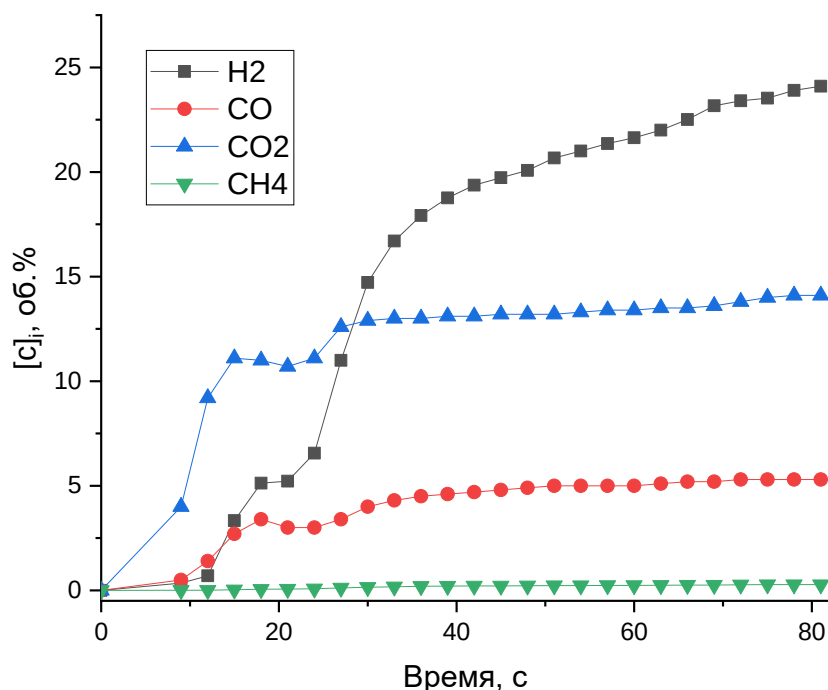


Рисунок 6.1.2 - График изменения концентраций (в об. %) H_2 , CO, CO_2 , CH_4 от времени после пуск ПВК ДТ.

В течение последующих 5 часов испытаний конверсия дизельного топлива в ПВК ДТ была полной, образование маслянистого остатка на выходе из реактора не наблюдали. Концентрации H_2 , N_2 , CO, CO_2 были близки к своим термодинамическим значениям, что также

свидетельствовало о полном превращении дизельного топлива (Рисунок 6.1.3). Содержание побочных углеводородов C_2 – C_3 было минимальным (около 400 ppm) и могло быть полностью устранено при незначительном изменении условий реакции (Снижение GHSV или увеличение O_2/C). Производительность по синтез-газу составила $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{Л}_{\text{кат}})$.

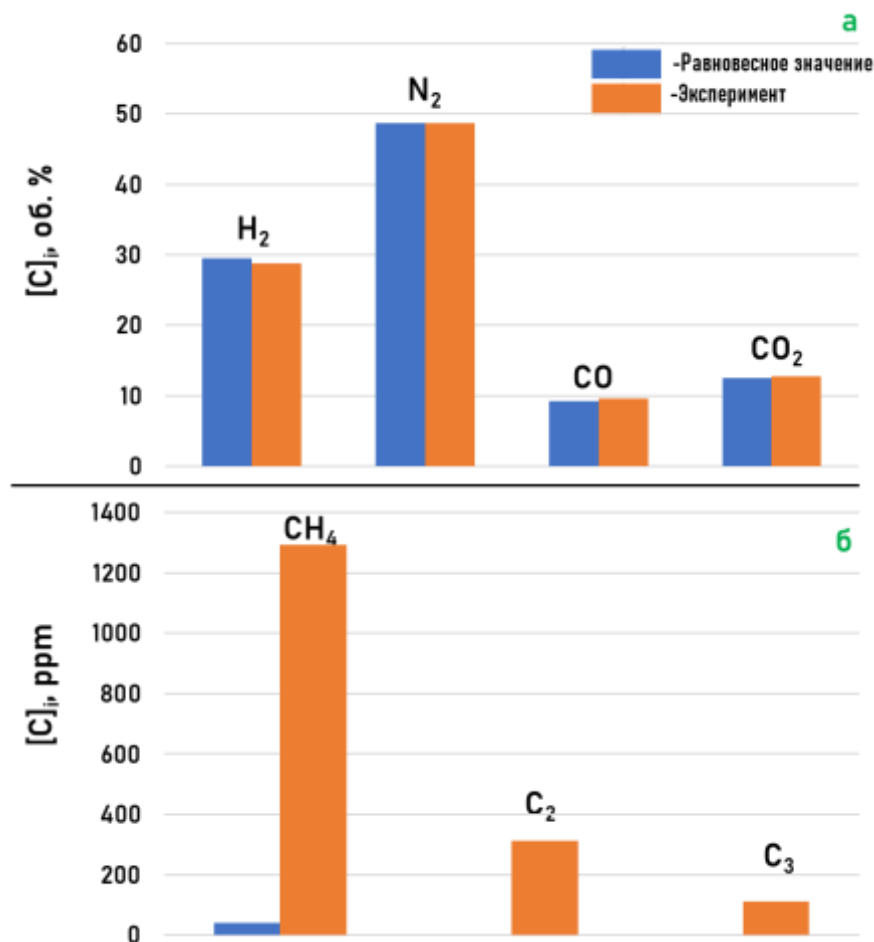


Рисунок 6.1.3 - Сравнение состава риформата после 5 часов ПВК ДТ с равновесными значениями при соотношениях $H_2O/C = 2$, $O_2/C = 0,6$: а) концентрация (в об.%) H_2 , N_2 , CO , CO_2 ; б) концентрация (в ppm) CH_4 , C_2 и C_3 углеводородов.

Таким образом, было показано, что разработанный катализатор позволял топливному процессору быстро выходить на рабочий режим и конвертировать коммерческое дизельное топливо в синтез-газ, приемлемый по составу для питания ТОТЭ.

После испытаний топливного процессора катализатор $Rh/CZG/FCA$ -тп был изучен методом сканирующей электронной микроскопии для выявления деградационных процессов. На Рисунке 6.1.4б видно, что целостность каталитического покрытия после ПВК дизельного топлива сохраняется, покрытие $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,2}Gd_{0,05}O_2/Al_2O_3$ остается плотным и однородным. Отложений сажи на поверхности не наблюдается.

Для сравнения на Рисунке 6.1.4а проведено СЭМ исследование каталитического блока такого же состава, испытанного в идентичных условиях в лабораторном реакторе (см. Рисунок 2.3.1, Глава 2), где система подачи и смешения реагентов была более примитивной. При сравнении двух изображений видно, что за счет оптимизации системы формирования реакционной смеси в макете топливного процессора, удалось предотвратить образование волокнистого углерода, который, вероятно, образовывался в ходе пиролиза углеводородов из-за неравномерного формирования паровоздушнотопливной смеси в лабораторном реакторе.

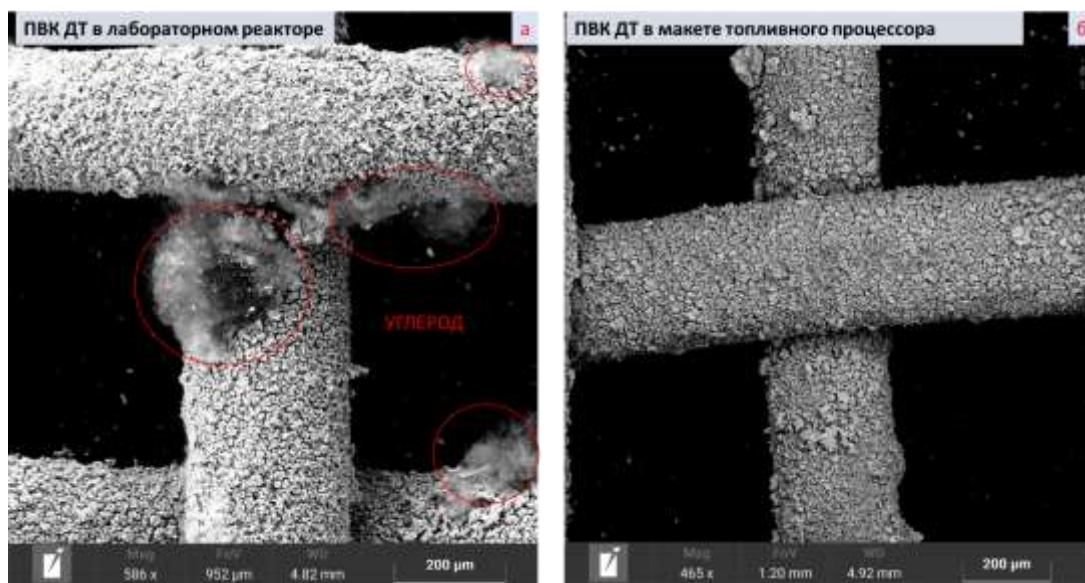


Рисунок 6.1.4 - СЭМ-изображения катализаторов Rh/CZG/FCA после ПВК ДТ в лабораторном реакторе (а) и макете топливного процессора (б).

6.2 Верификация математической модели паровоздушной конверсии дизельного топлива

На основе полученных результатов в Разделе 6.1 была построена математическая модель, позволяющая «прогнозировать» работу топливного процессора в различных условиях реакции. Стационарная модель процесса ПВК ДТ была представлена в двумерной осесимметричной геометрии и являлась основой рассматриваемой модели (см. Приложение А). В расчетах использовали модельную смесь, имитирующую состав коммерческого зимнего дизельного топлива.

В модели динамического процесса начальная температура была принята равной 320 °С для каталитического блока и 50 °С для минеральной ваты. Температуру подаваемой смеси устанавливали на уровне 370 °С. Параметры смеси задавали согласно экспериментальным значениям (см. Таблицы 2.3.1 и 2.5.1, Глава 2).

Основные результаты моделирования представлены на Рисунках А2-А5, Приложение А.

Сравнение результатов моделирования и экспериментальных данных при пуске топливного процессора представлено на Рисунках 6.2.1 и 6.2.2. Правые части рисунков представляют собой более детальные графики стартового периода с высокими временными градиентами от 0 до 100 с. Видно, что математическая модель описывает эксперимент с хорошей точностью, динамическое поведение температуры и концентрации газов достаточно точно повторяет расположение экспериментальных точек.

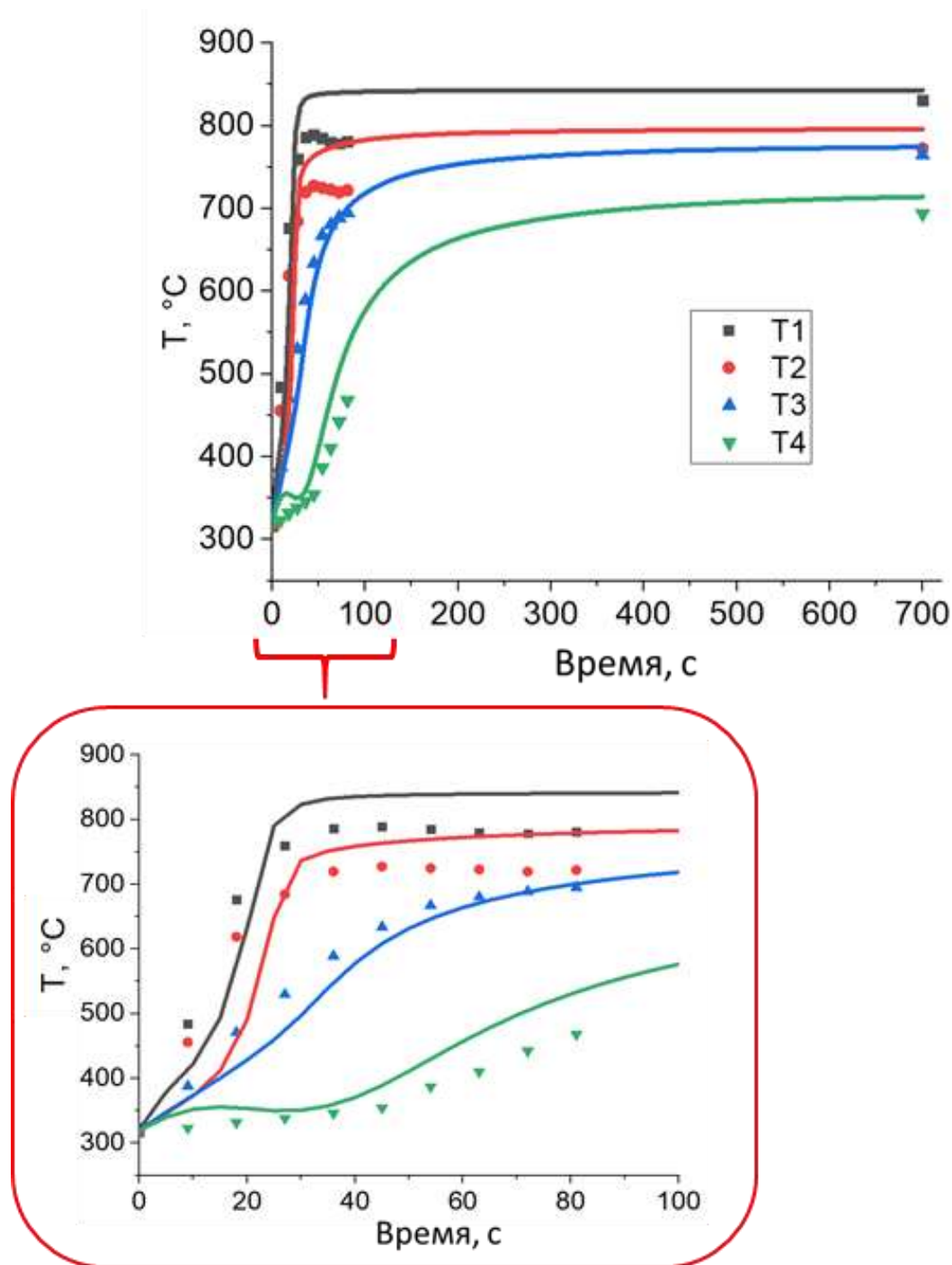


Рисунок 6.2.1 – Изменение температуры в точках T_1 - T_4 от времени эксперимента для модели (кривые) и эксперимента (точки).

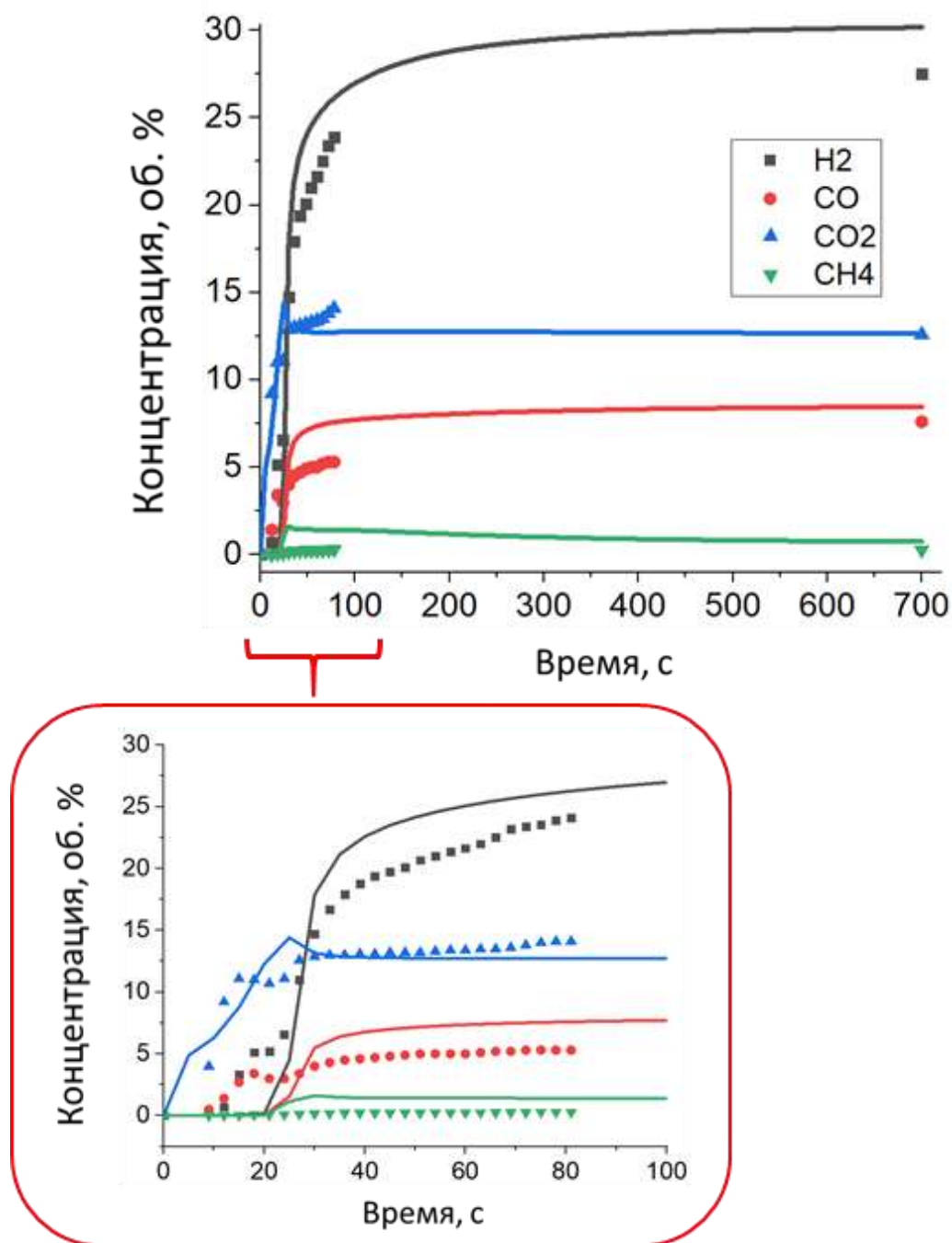


Рисунок 6.2.2 - Изменение концентраций компонентов газовой смеси на выходе из реактора от времени проведения процесса ПВК модельной смеси для модели (кривые) и эксперимента (точки).

Нестационарная постановка математической модели позволила смоделировать процесс пуска риформера до выхода на стационарный режим. Полученные математические и кинетические модели хорошо описывали проведенные эксперименты с воспроизведением динамики наблюдаемых концентраций компонентов газовой смеси на выходе из реактора и температуры катализатора. Таким образом, модель может быть применена как для дальнейших исследований паровоздушной конверсии многокомпонентных смесей, так и для оптимизации конструкции топливного процессора.

6.3 Заключение к Главе 6

Создание и испытание экспериментального макета топливного процессора подтвердили практическую реализуемость разработанного каталитического подхода для паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива. Созданный топливный процессор обеспечивал быстрый запуск процесса, высокую активность и стабильность работы системы в течение продолжительного времени. Разработанный макет продемонстрировал способность стабильно и эффективно конвертировать дизельное топливо в синтез-газ с производительностью $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{л}_{\text{кат}})$. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что каталитическое покрытие Rh/CZG/FCA после испытаний топливного процессора не было повреждено в ходе ПВК дизельного топлива и оставалось плотным и однородным. За счет оптимизации системы формирования реакционной смеси в макете топливного процессора, удалось предотвратить образование волокнистого углерода на поверхности катализатора, который, вероятно, образовывался в ходе пиролиза углеводородов из-за неравномерного формирования паровоздушнотопливной смеси, как наблюдалось ранее в лабораторном реакторе. На основе полученных экспериментальных результатов была построена двумерная осесимметричная математическая модель, являющаяся цифровым двойником каталитического реактора в топливном процессоре получения водородсодержащего газа для питания твердооксидных топливных элементов.

Выводы

1. Разработан и комплексом физико-химических методов охарактеризован структурированный катализатор $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Обнаружено, что нанесение $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ методом соосаждения позволяет готовить более равномерный сплошной слой, способствующий закреплению частиц родия в более высокодисперсном состоянии по сравнению с катализатором, приготовленным методом многократной поэтапной пропитки.
2. Проведены сопоставительные каталитические исследования $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$, $\text{Pt/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ и $\text{Pt-Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ структурированных катализаторов в паровоздушной и паровой конверсии дизельного топлива и модельных смесей жидких углеводородов в синтез-газ. Выявлено, что как в паровой, так и в паровоздушной конверсии одним из основных процессов является протекающий параллельно целевой реакции крекинг углеводородов, которые в присутствии водяного пара подвергаются конверсии в целевые продукты – H_2 и CO . Обнаружено, что Rh-содержащий катализатор является более активным и менее подверженным процессу зауглероживания. Определены реакционные условия, способствующие достижению полной конверсии углеводородного топлива и близкому к равновесному распределению концентраций основных продуктов реакции.
3. Установлена реакционная способность компонентов дизельного топлива и их вклад в процессы зауглероживания катализатора. Показано, что ди- и полиароматические соединения с наибольшим трудом подвергаются конверсии, при этом их наличие в составе топлива приводит к ускорению процессов сажеобразования. Установлено, что в ходе конверсии углеводородного топлива в присутствии серосодержащих соединений катализатор подвергается ускоренной дезактивации, что обусловлено одновременным отложением серы и углерода. Показано, что регенерация воздухом эффективно удаляет углерод, тогда как сера частично сохраняется на поверхности катализатора. Регенерация паром является менее эффективным способом, протекая при температурах, близких к реакционным.
4. Установлено, что среди редкоземельных элементов (La, Pr и Gd), модификация $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ оксидного носителя гадолинием наилучшим образом сказывалось на каталитических характеристиках Rh-содержащего катализатора: снижалось зауглероживание и увеличивалась стабильность в процессе паровоздушной конверсии дизельного топлива, позволив снизить содержание родия в два раза без ухудшения каталитических свойств.

5. Прошедший испытания макет топливного процессора с $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ структурированным катализатором обеспечил стабильную генерацию синтез-газа, пригодного для питания твёрдооксидных топливных элементов, с производительностью $\sim 6 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{л}_{\text{кат}})$. Полученный комплекс экспериментальных данных стал основой для создания и верификации математической кинетической модели паровоздушной конверсии дизельного топлива, описывающей динамическое и стационарное протекание процесса получения синтез-газа в топливном процессоре.

Список сокращений

КПД – коэффициент полезного действия

ЭХГ – электрохимический генератор

ВЭУ – вспомогательные энергоустановки

ДТ – дизельное топливо

ГД – n-гексадекан

ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент

ПК – паровая конверсия

ПО – парциальное окисление

ПВК – паровоздушная конверсия

GHSV – объемная скорость потока

РФА – рентгенофазовый анализ

ТПО – термопрограммируемое окисление

ТПВ – термопрограммируемое восстановление

ТПД – термопрограммируемая десорбция

КР спектроскопия - спектроскопия комбинационного рассеяния света

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ТГА – термогравиметрический анализ

БЭТ – метод Брунауэра, Эммета и Теллера (определение удельной поверхности)

МС ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ГХ – газовая хроматография

ГХ-МС - газовая хроматография с масс-спектрометрией

CGO – гадолиний-цериевый оксид

CZ - смешанный оксид церия и циркония

YSZ – иттрий-стабилизированный оксид циркония ($Y_2O_3-ZrO_2$)

КТО – калий-титанат ($K_2Ti_2O_5$)

LCF – двойной перовскит $La_2Co_xFe_{2-x}O_{5+\delta}$

MCF – мезопористый карбонизированный форстерит

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **Shilov V.A.** Operation of Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic modules in diesel steam and autothermal reforming / **Shilov V.A.**, Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S. V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M. V., Zagoruiko A.N., Sobyandin V.A., Snytnikov P.V. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. - V.46. – N.72. - P.35866–35876. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.02.092
2. **Shilov V.A.** The influence of aromatic compounds on the Rh-containing structured catalyst performance in steam and autothermal reforming of diesel fuel / **Shilov V.A.**, Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyandin V.A., Snytnikov P.V. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2022. - V.47. – N.21. - P.11316–11325. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.226
3. **Шилов В.А.** Синтез и исследование каталитических свойств структурированного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ / **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // Кинетика и катализ. - 2023. - Т.64. - №1. - С.109–118. DOI: 10.31857/S0453881123010070
4. **Шилов В.А.** Исследование регенерации катализатора Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl после автотермического риформинга дизельного топлива / **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // Кинетика и катализ. - 2023. - Т.64. - №2. - С.243–248. DOI: 10.31857/S0453881123020077
5. **Шилов В.А.** Влияние добавок Pt на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ / **Шилов В.А.**, Бурматова М.А., Беляев В.Д., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // Кинетика и катализ. - 2024. - Т.65. - №1. - С.78–86. DOI: 10.31857/S0453881124010079
6. Zazhigalov S.V. Stationary and dynamic mathematical modeling of autothermal reforming of diesel with aromatic compounds / Zazhigalov S.V., **Shilov V.A.**, Kireenkov V.V., Kulikov A.V., Burmatova M.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // International Journal of Hydrogen Energy. - 2024. - V.61. - P.831–839. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.02.319

Благодарности

Автор работы выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Снытникову П.В. за грамотное и корректное руководство, терпение и неоценимую помощь в подготовке текстов статей и диссертационной работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИК СО РАН: к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. за исследование образцов методом ПЭМ, к.х.н. Супруну Е.А. за исследование образцов методом СЭМ, к.х.н. Свинцицкому Д.А. за исследование образцов методом РФЭС, к.х.н. Беляеву В.Д. за исследование образцов методом ТПО, к.х.н. Шефер К.Ю. за исследование образцов методом РФА, к.т.н. Зажигалову С.В. за проведение математического моделирования, к.х.н. Шашкову М.В. за исследование жидких продуктов конверсии методом ГХ-МС.

Особую благодарность автор выражает к.х.н. Рогожникову В.Н., к.х.н. Потемкину Д.И. и к.х.н. Бадмаеву С.Д. за всестороннюю помощь и поддержку, оказанные при проведении данной работы.

Список литературы

1. Kaltschmitt T., Deutschmann O. Fuel Processing for Fuel Cells // *Advances in Chemical Engineering*. – 2012. – V. 41. – P. 1–64.
2. Pasel J., Samsun R.C., Tschauder A., Peters R., Stolten D. Advances in autothermal reformer design // *Appl Energy*. – 2017. – V. 198. – P. 88–98.
3. Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S.P. Liquid fuel processing for hydrogen production: A review // *Int J Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. - № 44. – P. 19990–20022.
4. Navarro Yerga R.M., Álvarez-Galván M.C., Mota N., VilloriadelaMano J.A., Al-Zahrani S.M., Fierro J.L.G. Catalysts for hydrogen production from heavy hydrocarbons // *ChemCatChem*. – 2011. – V. 3. - № 3. – P. 440–457.
5. Creaser D., Karatzas X., Lundberg B., Pettersson L.J., Dawody J. Modeling study of 5 kW-scale autothermal diesel fuel reformer // *Appl Catal A: Gen.* – 2011. – V. 404. - № 1–2. – P. 129–140.
6. Granlund M.Z., Jansson K., Nilsson M., Dawody J., Pettersson L.J. Evaluation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of commercial diesel: Aging and characterization // *Appl Catal B*. – 2015. – V. 172–173. – P. 145–153.
7. Kim T., Song K.H., Yoon H., Chung J.S. Steam reforming of n-dodecane over $K_2Ti_2O_5$ -added Ni-alumina and Ni-zirconia (YSZ) catalysts // *Int J Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. - № 40. – P. 17922–17932.
8. Qi A., Wang S., Fu G., Ni C., Wu D. La-Ce-Ni-O monolithic perovskite catalysts potential for gasoline autothermal reforming system // *Appl Catal A: Gen.* – 2005. – V. 281. - № 1–2. – P. 233–246.
9. Guggilla V.S., Akyurtlu J., Akyurtlu A., Blankson I. Steam reforming of n -dodecane over Ru-Ni-based catalysts // *Ind Eng Chem Res*. – 2010. – V. 49. - № 17. – P. 8164–8173.
10. Haynes D.J., Shekhawat D., Berry D.A., Zondlo J., Roy A., Spivey J.J. Characterization of calcination temperature on a Ni-substituted lanthanum-strontium-zirconate pyrochlore // *Ceram Int*. – 2017. – V. 43. - № 18. – P. 16744–16752.
11. Lee S., Bae M., Bae J., Katikaneni S.P. Ni-Me/Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x} (Me: Rh, Pt and Ru) catalysts for diesel pre-reforming // *Int J Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. - № 8. – P. 3207–3216.
12. Jung S.Y., Ju D.G., Lim E.J., Lee S.C., Hwang B.W., Kim J.C. Study of sulfur-resistant Ni-Al-based catalysts for autothermal reforming of dodecane // *Int J Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. - № 39. – P. 13412–13422.

13. Nahar G., Dupont V., Twigg M. V., Dvininov E. Feasibility of hydrogen production from steam reforming of biodiesel (FAME) feedstock on Ni-supported catalysts // *Appl Catal B*. – 2015. – V. 168–169. – P. 228–242.
14. Ju D.G., Jo S.B., Ha D.S., Kim T.Y., Jung S.Y., Chae H.J., Lee S.C., Kim J.C. Enhanced Ni-Al-based catalysts and influence of aromatic hydrocarbon for autothermal reforming of diesel surrogate fuel // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – № 7. – P. 573.
15. Shigarov A.B., Kirillov V.A., Amosov Y.I., Brayko A.S., Avakov V.B., Landgraf I., Urusov A.R., Jivulko S.A., Izmaylovich V. V. Membrane reformer module with Ni-foam catalyst for pure hydrogen production from methane: Experimental demonstration and modeling // *Int J Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 10. – P. 6713–6726.
16. Koo K.Y., Park M.G., Jung U.H., Kim S.H., Yoon W.L. Diesel pre-reforming over highly dispersed nano-sized Ni catalysts supported on MgO-Al₂O₃ mixed oxides // *Int J Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 21. – P. 10941–10950.
17. Liu L., Hong L. Interactions between CeO₂ and Ni_xP_y for enhancing coking and sulfur resistance in autothermal reforming of liquid hydrocarbons // *Fuel*. – 2012. – V. 96. – P. 348–354.
18. Murata K., Wang L., Saito M., Inaba M., Takahara I., Mimura N. Hydrogen production from steam reforming of hydrocarbons over alkaline-earth metal-modified Fe- or Ni-based catalysts // *Energy and Fuels*. – 2004. – V. 18. – № 1. – P. 122–126.
19. Karatzas X., Jansson K., Dawody J., Lanza R., Pettersson L.J. Microemulsion and incipient wetness prepared Rh-based catalyst for diesel reforming // *Catalysis Today*. – 2011. – V. 175. – № 1. – P. 515–523.
20. Karatzas X., Dawody J., Grant A., Svensson E.E., Pettersson L.J. Zone-coated Rh-based monolithic catalyst for autothermal reforming of diesel // *Appl Catal B*. – 2011. – V. 101. – № 3–4. – P. 226–238.
21. Smith M.W., Shekhawat D., Berry D.A., Haynes D.J., Floyd D.L., Spivey J.J., Ranasingha O. Carbon formation on Rh-substituted pyrochlore catalysts during partial oxidation of liquid hydrocarbons // *Appl Catal A Gen*. – 2015. – V. 502. – P. 96–104.
22. Ding S., Yang Y., Jin Y., Cheng Y. Catalyst Deactivation of Rh-Coated Foam Monolith for Catalytic Partial Oxidation of Methane // *Ind Eng Chem Res*. – 2009. – V. 48. – № 6. – P. 2878–2885.
23. Taniguchi M., Tanaka H., Uenishi M., Tan I., Nishihata Y., Mizuki J., Suzuki H., Narita K., Hirai A., Kimura M. The self-regenerative Pd-, Rh-, and Pt-perovskite catalysts // *Topics in Catalysis*. – 2007. – V. 42–43. – № 1–4. – P. 367–371.
24. Guo S., Liu S., Liu G. Modulation of Rh species in Rh/Al₂O₃/FeCrAl-foam structured catalysts for steam reforming of toluene // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 480. – P. 148237.

25. Haynes D.J., Berry D.A., Shekhawat D., Spivey J.J. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using Rh and Sr substituted pyrochlores: Effects of sulfur // *Catal Today*. – 2009. – V. 145. – № 1–2. – P. 121–126.
26. Li Y., Luo H., Liu Y.-Q., Wang D., Ye Y., Li S. Promotion of Rh-based $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ type catalysts with the transition metals to improve sulfur-tolerance in diesel reforming // *Appl Catal A Gen.* – 2024. – V. 670. – P. 119548.
27. Xie C., Chen Y., Li Y., Wang X., Song C. Influence of sulfur on the carbon deposition in steam reforming of liquid hydrocarbons over $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Ni and Rh catalysts // *Appl Catal A Gen.* – 2011. – V. 394. – № 1–2. – P. 32–40.
28. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. Highly dispersed Rh-, Pt-, Ru/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ catalysts prepared by sorption-hydrolytic deposition for diesel fuel reforming to syngas // *Appl Catal B.* – 2018. – V. 237. – P. 237–244.
29. Zheng Q., Janke C., Farrauto R. Steam reforming of sulfur-containing dodecane on a Rh-Pt catalyst: Influence of process parameters on catalyst stability and coke structure // *Appl Catal B.* – 2014. – V. 160–161. – № 1. – P. 525–533.
30. Wong A.P., Kyriakidou E.A., Toops T.J., Regalbuto J.R. The catalytic behavior of precisely synthesized Pt-Pd bimetallic catalysts for use as diesel oxidation catalysts // *Catal Today*. – 2016. – V. 267. – P. 145–156.
31. Navarro R.M., Álvarez-Galván M.C., Rosa F., Fierro J.L.G. Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al_2O_3 // *Appl Catal A Gen.* – 2006. – V. 297. – № 1. – P. 60–72.
32. Persson K., Jansson K., Järås S.G. Characterisation and microstructure of Pd and bimetallic Pd–Pt catalysts during methane oxidation // *J Catal.* – 2007. – V. 245. – № 2. – P. 401–414.
33. Goud S.K., Whittenberger W.A., Chattopadhyay S., Abraham M.A. Steam reforming of n-hexadecane using a Pd / ZrO_2 catalyst: Kinetics of catalyst deactivation // *Int J Hydrogen Energy*. – 2007. – V. 32. – № 14. – P. 2868–2874.
34. Vita A., Italiano C., Pino L., Laganà M., Recupero V. Hydrogen-rich gas production by steam reforming of n-dodecane. Part II: Stability, regenerability and sulfur poisoning of low loading Rh-based catalyst // *Appl Catal B.* – 2017. – V. 218. – P. 317–326.
35. Wang B., Xu L., Cheng Y., Liu S., Zou J. N-dodecane partial oxidative reforming in gliding arc discharge plasma and kinetic model // *Int J Hydrogen Energy*. – 2024. – V. 55. – P. 958–969.
36. Krummenacher J.J., West K.N., Schmidt L.D. Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbons at millisecond contact times: Decane, hexadecane, and diesel fuel // *J Catal.* – 2003. – V. 215. – № 2. – P. 332–343.

37. Dreyer B.J., Lee I.C., Krummenacher J.J., Schmidt L.D. Autothermal steam reforming of higher hydrocarbons: n-Decane, n-hexadecane, and JP-8 // *Appl Catal A Gen.* – 2006. – V. 307. – № 2. – P. 184–194.
38. Parmar R.D., Kundu A., Thurgood C., Peppley B.A., Karan K. Kinetic studies of the autothermal reforming of tetradecane over Pt/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed reactor // *Fuel.* – 2010. – V. 89. – № 6. – P. 1212–1220.
39. He Z., Jiao Y., Wang J., Chen Y. Effects of M (Zr, Nb, Y) modifiers on the catalytic performance of Ni/Ce-Al₂O₃ bimetallic catalyst in steam reforming of n-decane // *J Anal Appl Pyrolysis.* – 2016. – V. 122. – P. 142–150.
40. Dolanc G., Pregelj B., Petrovčič J., Pasel J., Kolb G. Control of autothermal reforming reactor of diesel fuel // *J Power Sources.* – 2016. – V. 313. – P. 223–232.
41. Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschauder A., Peters R. Recent advances in diesel autothermal reformer design // *Int J Hydrogen Energy.* – 2020. – V. 45. – № 3. – P. 2279–2295.
42. Peters R., Pasel J., Samsun R.C., Scharf F., Tschauder A., Müller M., Müller A., Beer M., Stolten D. Spray formation of middle distillates for autothermal reforming // *Int J Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – № 27. – P. 16946–16960.
43. Kang I., Yoon S., Bae G., Kim J.H., Bae J., Lee D., Song Y. The micro-reactor testing of catalysts and fuel delivery apparatuses for diesel autothermal reforming // *Catal Today.* – 2008. – V. 136. – № 3. – P. 249–257.
44. Топливо дизельное. Технические условия: ГОСТ 305–2013 [Электронный ресурс]. – Межгосударственный стандарт. – Введ. 2015-01-01. – Утв. Межгос. советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 44 от 14.11.2013). – М.: Стандартинформ, 2013. – 11 с. – Доступ из справ.-правовой системы «ГАРАНТ».
45. Сибиряков К., Тархов Л. Исследование влияния депрессорно-диспергирующих присадок на низкотемпературные свойства дизельного топлива // *PNRPU Bulletin. Chemical Technology and Biotechnology.* – 2018. – № 1. – С. 86–91.
46. Ming Q., Healey T., Allen L., Irving P. Steam reforming of hydrocarbon fuels // *Catalysis Today.* – 2002. – V. 77. – P. 51–64.
47. Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T.S., Dybkjaer I. Steam reforming of liquid hydrocarbons // *Stud Surf Sci Catal.* – 1998. – V. 113. – P. 81–95.
48. Iiim C.J. Noble Metal-Catalyzed Water-Hydrocarbon Reaction Paths // *J Catal.* – 1978. – V. 52. – P. 3–17.
49. Cheekatamarla P.K., Finnerty C.M. Synthesis gas production via catalytic partial oxidation reforming of liquid fuels // *Int J Hydrogen Energy.* – 2008. – V. 33. – № 19. – P. 5012–5019.

50. Hartmann M., Kaltschmitt T., Deutschmann O. Catalytic partial oxidation of higher hydrocarbon fuel components on Rh/Al₂O₃ coated honeycomb monoliths // *Catal Today*. – 2009. – V. 147. – Supplement. – P. 204–209.
51. Sobacchi M.G., Saveliev A. V, Fridman A.A., Kennedy L.A., Ahmed S., Krause T. Experimental assessment of a combined plasma=catalytic system for hydrogen production via partial oxidation of hydrocarbon fuels // *Int J Hydrogen Energy*. – 2002. – V. 27. – P. 635–642.
52. Smith M.W., Berry D.A., Shekhawat D., Haynes D.J., Spivey J.J. Partial oxidation of liquid hydrocarbons in the presence of oxygen-conducting supports: Effect of catalyst layer deposition // *Fuel*. – 2010. – V. 89. – № 6. – P. 1193–1201.
53. Huang H., Wang Z., Liu H., Sun H., Wei Y., Zhou X. A kinetic model for analyzing partial oxidation reforming of heavy hydrocarbon over a novel self-sustained electrochemical promotion catalyst // *Int J Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – № 20. – P. 15125–15134.
54. Panuccio G.J., Schmidt L.D. Species and temperature profiles in a differential sphere bed reactor for the catalytic partial oxidation of n-octane // *Appl Catal A Gen*. – 2007. – V. 332. – № 2. – P. 171–182.
55. Aicher T., Griesser L. Novel process to evaporate liquid fuels and its application to the catalytic partial oxidation of diesel // *J Power Sources*. – 2007. – V. 165. – № 1. – P. 210–216.
56. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Pasel J., Peters R., Stolten D. An autothermal reforming system for diesel and jet fuel with quick start-up capability // *Int J Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 51. – P. 27749–27764.
57. Kaila R.K., Krause A.O.I. Autothermal reforming of simulated gasoline and diesel fuels // *Int J Hydrogen Energy*. – 2006. – V. 31. – № 13. – P. 1934–1941.
58. Meißner J., Pasel J., Peters R., Samsun R.C., Tschauder A., Stolten D. Elimination of by-products of autothermal diesel reforming // *Chem Eng J*. – 2016. – V. 306. – P. 107–116.
59. Kang I., Bae J. Autothermal reforming study of diesel for fuel cell application // *J Power Sources*. – 2006. – V. 159. – № 2. – P. 1283–1290.
60. Yoon S., Kang I., Bae J. Effects of ethylene on carbon formation in diesel autothermal reforming // *Int J Hydrogen Energy*. – 2008. – V. 33. – № 18. – P. 4780–4788.
61. Kondakindi R.R., Kundu A., Karan K., Peppley B.A., Qi A., Thurgood C., Schurer P. Characterization and activity of perovskite catalysts for autothermal reforming of dodecane // *Appl Catal A Gen*. – 2010. – V. 390. – № 1–2. – P. 271–280.
62. Han G., Lee S., Bae J. Diesel autothermal reforming with hydrogen peroxide for low-oxygen environments // *Appl Energy*. – 2015. – V. 156. – P. 99–106.

63. Kim D., Choi S., Jeong S., Bae M., Katikaneni S.P., Bae J., Heo S., Lee J.H. Kinetic modeling of diesel autothermal reforming for fuel cell auxiliary power units // *Chem Eng J.* – 2021. – V. 424.
64. Kang I., Bae J., Bae G. Performance comparison of autothermal reforming for liquid hydrocarbons, gasoline and diesel for fuel cell applications // *J Power Sources.* – 2006. – V. 163. – № 1. – P. 538–546.
65. Karatzas X., Jansson K., González A., Dawody J., Pettersson L.J. Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, SiO_2 and TiO_2 // *Appl Catal B.* – 2011. – V. 106. – № 3–4. – P. 476–487.
66. Kaila R.K., Gutiérrez A., Krause A.O.I. Autothermal reforming of simulated and commercial diesel: The performance of zirconia-supported RhPt catalyst in the presence of sulfur // *Appl Catal B.* – 2008. – V. 84. – № 1–2. – P. 324–331.
67. Pacheco M., Sira J., Kopasz J. Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: isooctane reforming // *Appl Catal A Gen.* – 2003. – V. 250. – № 1. – P. 161–175.
68. Jeon Y., Lee C., Rhee J., Lee G., Myung J. ha, Park M., Park J. Il, Einaga H., Shul Y.G. Autothermal reforming of heavy-hydrocarbon fuels by morphology controlled perovskite catalysts using carbon templates // *Fuel.* – 2017. – V. 187. – P. 446–456.
69. Xu X., Zhang S., Li P. Autothermal reforming of n-dodecane and desulfurized Jet-A fuel for producing hydrogen-rich syngas // *Int J Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – № 34. – P. 19593–19602.
70. Xie J., Sun X., Barrett L., Walker B.R., Karote D.R., Langemeier J.M., Leaym X., Kroh F., Traylor W., Feng J., Hohn K.L. Autothermal reforming and partial oxidation of n-hexadecane via Pt/Ni bimetallic catalysts on ceria-based supports // *Int J Hydrogen Energy.* – 2015. – V. 40. – № 27. – P. 8510–8521.
71. Shamsi A., Baltrus J.P., Spivey J.J. Characterization of coke deposited on Pt/alumina catalyst during reforming of liquid hydrocarbons // *Appl Catal A Gen.* – 2005. – V. 293. – № 1–2. – P. 145–152.
72. Coll R., Salvado J., Farriol X., Montané D. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation // *Fuel Process Technol.* – 2001. – V. 74. – P. 19–31.
73. Martin S., Kraaij G., Ascher T., Baltzopoulou P., Karagiannakis G., Wails D., Wörner A. Direct steam reforming of diesel and diesel–biodiesel blends for distributed hydrogen generation // *Int J Hydrogen Energy.* – 2015. – V. 40. – № 1. – P. 75–84.

74. Shekhawat D., Gardner T.H., Berry D.A., Salazar M., Haynes D.J., Spivey J.J. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane in the presence of sulfur or polynuclear aromatics: Effects of support and metal // *Appl Catal A Gen.* – 2006. – V. 311. – № 1–2. – P. 8–16.
75. Helveg S., Sehested J., Rostrup-Nielsen J.R. Whisker carbon in perspective // *Catal Today.* – 2011. – V. 178. – № 1. – P. 42–46.
76. Yoon S., Kang I., Bae J. Suppression of ethylene-induced carbon deposition in diesel autothermal reforming // *Int J Hydrogen Energy.* – 2009. – V. 34. – № 4. – P. 1844–1851.
77. Parmar R.D., Kundu A., Karan K. Thermodynamic analysis of diesel reforming process: Mapping of carbon formation boundary and representative independent reactions // *J Power Sources.* – 2009. – V. 194. – № 2. – P. 1007–1020.
78. Sugisawa M., Takanabe K., Harada M., Kubota J., Domen K. Effects of La addition to Ni/Al₂O₃ catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane // *Fuel Process. Technol.* – 2011. – V. 92. – № 1. – P. 21–25.
79. Lakhapatri S.L., Abraham M.A. Deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition on Rh-Ni/Al₂O₃ catalyst during steam reforming of sulfur-doped n-hexadecane // *Appl Catal A Gen.* – 2009. – V. 364. – № 1–2. – P. 113–121.
80. Li Y., Luo H., Qin L., Wang Z., Wang L., Liu Y.-Q. Improving anti-coking and sulfur-resisting performance of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlore catalysts for diesel reforming through partial substitution with alkali earth metals // *J Anal Appl Pyrolysis.* – 2023. – V. 169. – P. 105865.
81. Xie C., Chen Y., Li Y., Wang X., Song C. Sulfur poisoning of CeO₂-Al₂O₃-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures // *Appl Catal A Gen.* – 2010. – V. 390. – № 1–2. – P. 210–218.
82. Klinghoffer N.B., Barrai F., Castaldi M.J. Autothermal reforming of JP8 on a Pt/Rh catalyst: Catalyst durability studies and effects of sulfur // *J Power Sources.* – 2011. – V. 196. – № 15. – P. 6374–6381.
83. Cheekatamarla P.K., Lane A.M. Catalytic autothermal reforming of diesel fuel for hydrogen generation in fuel cells: II. Catalyst poisoning and characterization studies // *J Power Sources.* – 2006. – V. 154. – № 1. – P. 223–231.
84. Lu Y., Chen J., Liu Y., Xue Q., He M. Highly sulfur-tolerant Pt/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} catalyst for steam reforming of liquid hydrocarbons in fuel cell applications // *J Catal.* – 2008. – V. 254. – № 1. – P. 39–48.
85. Xue Q., Gao L., Lu Y. Sulfur-tolerant Pt/Gd₂O₃-CeO₂-Al₂O₃ catalyst for high efficiency H₂ production from autothermal reforming of retail gasoline // *Catal Today.* – 2009. – V. 146. – № 1–2. – P. 103–109.

86. Jiao Y., Zhang J., Du Y., Sun D., Wang J., Chen Y., Lu J. Steam reforming of hydrocarbon fuels over M (Fe, Co, Ni, Cu, Zn)-Ce bimetal catalysts supported on Al₂O₃ // *Int J Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 24. – P. 10473–10482.
87. Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C., Braidy N. Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation // *Catal Today*. – 2013. – V. 207. – P. 13–20.
88. Jiao Y., Zhang J., Du Y., Li F., Li C., Lu J., Wang J., Chen Y. Hydrogen production by catalytic steam reforming of hydrocarbon fuels over Ni/Ce–Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effects of SrO addition // *Int J Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – № 31. – P. 13436–13447.
89. Bozdağ A.A., Sezgi N.A., Doğu T. Effects of synthesis route on the performance of mesoporous ceria-alumina and ceria-zirconia-alumina supported nickel catalysts in steam and autothermal reforming of diesel // *Int J Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – № 7. – P. 4568–4583.
90. Li D., Li J., Song R., Zhang J., Zhong H., Fan L., Chen S., Jin W., Pan L. Promotion of metal oxides on NiO/MO_x-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalyst (M = Mg, Co, La) for diesel steam reforming // *Chem Phys Lett*. – 2022. – V. 806. – P. 140032.
91. Zheng J., Strohm J.J., Song C. Steam reforming of liquid hydrocarbon fuels for micro-fuel cells. Pre-reforming of model jet fuels over supported metal catalysts // *Fuel Process Technol*. – 2008. – V. 89. – № 4. – P. 440–448.
92. Azad A.M., Sundararajan D. A phenomenological study on the synergistic role of precious metals in the steam reforming of logistic fuels on bimetal-supported catalysts // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2011. – V. 2010. – P. 1-15.
93. Cheekatamarla P.K., Lane A.M. Efficient bimetallic catalysts for hydrogen generation from diesel fuel // *Int J Hydrogen Energy*. – 2005. – V. 30. – № 11. – P. 1277–1285.
94. Haneda M., Suzuki K., Sasaki M., Hamada H., Ozawa M. Catalytic performance of bimetallic PtPd/Al₂O₃ for diesel hydrocarbon oxidation and its implementation by acidic additives // *Appl Catal A Gen*. – 2014. – V. 475. – P. 109–115.
95. Kaila R. Autothermal reforming of simulated and commercial fuels on zirconia-supported mono- and bimetallic noble metal catalysts: doctoral dissertation. – Helsinki University of Technology. – 2008. – P. 112.
96. González A. V., Karatzas X., Pettersson L.J. Autothermal reforming of Fischer-Tropsch diesel over alumina and ceria-zirconia supported catalysts // *Fuel*. – 2013. – V. 107. – P. 162–169.
97. Lee J., Yeon C., Oh J., Han G., Do Yoo J., Yun H.J., Lee C.-W., Lee K.T., Bae J. Highly active and stable catalyst with exsolved PtRu alloy nanoparticles for hydrogen production via commercial diesel reforming // *Appl Catal B*. – 2022. – V. 316. – P. 121645.

98. Erri P., Dinka P., Varma A. Novel perovskite-based catalysts for autothermal JP-8 fuel reforming // *Chem Eng Sci.* – 2006. – V. 61. – № 16. – P. 5328–5333.
99. Villoria J.A., Alvarez-Galvan M.C., Al-Zahrani S.M., Palmisano P., Specchia S., Specchia V., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Oxidative reforming of diesel fuel over LaCoO_3 perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance // *Appl Catal B.* – 2011. – V. 105. – № 3–4. – P. 276–288.
100. Gaur S., Haynes D.J., Spivey J.J. Rh, Ni, and Ca substituted pyrochlore catalysts for dry reforming of methane // *Appl Catal A Gen.* – 2011. – V. 403. – № 1–2. – P. 142–151.
101. Qi A., Thurgood C., Peppley B. Hydrogen production for SOFCs application via autothermal reforming of volatile organic compounds on Ru-pyrochlore catalysts // *Energy Procedia.* – 2012. – V. 29. – P. 503–512.
102. Haynes D.J., Campos A., Berry D.A., Shekhawat D., Roy A., Spivey J.J. Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Ru-substituted pyrochlore // *Catal Today.* – 2010. – V. 155. – № 1–2. – P. 84–91.
103. Mota N., Álvarez-Galván M.C., Al-Zahrani S.M., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Diesel fuel reforming over catalysts derived from $\text{LaCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ perovskites with high Ru loading // *Int J Hydrogen Energy.* – 2012. – V. 37. – № 8. – P. 7056–7066.
104. Lee S., Bae J., Katikaneni S.P. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ and $\text{Sm}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Cr}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_{3-x}$ as partial oxidation catalysts for diesel // *Int J Hydrogen Energy.* – 2014. – V. 39. – № 10. – P. 4938–4946.
105. Luo H., Li Y., Li T., Wang Z., Wang L., Liu Y.Q. Double perovskite type catalysts with improved anti-coking and sulfur-resisting performance for diesel reforming // *Int J Hydrogen Energy.* – 2023. – V. 48. – № 27. – P. 9929–9944.
106. Pauletto G., Vaccari A., Groppi G., Bricaud L., Benito P., Boffito D.C., Lercher J.A., Patience G.S. FeCrAl as a Catalyst Support // *Chem Rev.* – 2020. – V. 120. – № 15. – P. 7516–7550.
107. Bodke A.S., Bharadwaj S.S., Schmidt L.D. The Effect of Ceramic Supports on Partial Oxidation of Hydrocarbons over Noble Metal Coated Monoliths 1 // *J Catal.* – 1998. – V. 179. – P. 138–149.
108. Renda S., Cortese M., Iervolino G., Martino M., Meloni E., Palma V. Electrically driven SiC-based structured catalysts for intensified reforming processes // *Catal Today.* – 2022. – V. 383. – P. 31–43.
109. Zheng L., Ambrosetti M., Marangoni D., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. Electrified methane steam reforming on a washcoated SiSiC foam for low-carbon hydrogen production // *AIChE J.* – 2023. – V. 69. – № 1.

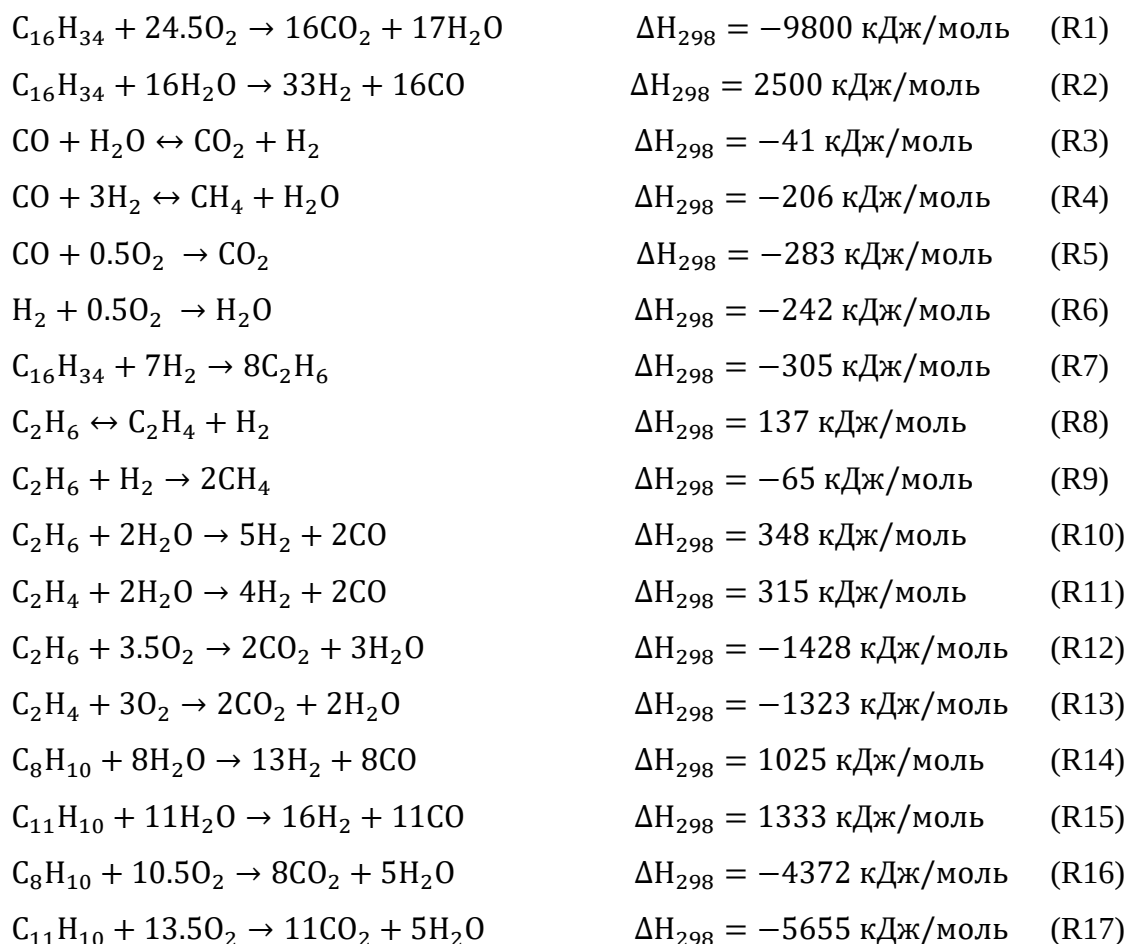
110. Choi W.Y., Lee J.W., Kim M.J., Park C.J., Jeong Y.H., Choi H.Y., Park N.K., Lee T.J. Durability tests of Rh/Al-Ce-Zr catalysts coated on NiCrAl metal foam for ATR of dodecane at high temperature // *Int J Precis Eng Manuf Green Technol.* – 2017. – V. 4. – № 2. – P. 183–189.
111. Kapteijn F., Moulijn J.A. Structured catalysts and reactors – Perspectives for demanding applications // *Catal Today.* – 2022. – V. 383. – P. 5–14.
112. Porsin A. V., Kulikov A. V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. Structured reactors on a metal mesh catalyst for various applications // *Catal Today.* – 2016. – V. 273. – P. 213–220.
113. Kirillov V.A., Shigarov A.B., Kuzin N.A., Kireenkov V. V., Braiko A.S., Burtsev N. V. Ni/MgO catalysts on structured metal supports for air conversion of lower alkanes to synthesis gas // *Catal Ind.* 2019. – 2019. – V. 19. – № 5. – P. 351–363.
114. Shigarov A.B., Kireenkov V. V., Kuzmin V.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A. Autothermal reforming of diesel fuel in a structured porous metal catalyst: Both kinetically and transport controlled reaction // *Catal Today.* – 2009. – V. 144. – № 3–4. – P. 341–349.
115. Porsin A. V., Rogozhnikov V.N., Kulikov A. V., Salanov A.N., Serkova A.N. Crystallization of Aluminum Hydroxide in a Sodium Aluminate Solution on a Heterogeneous Surface // *Cryst Growth Des.* – 2017. – V. 17. – № 9. – P. 4730–4738.
116. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Weiske S., Pasel J., Peters R. A compact, self-sustaining fuel cell auxiliary power unit operated on diesel fuel // *Energies.* – 2021. – V. 14. – № 18.
117. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Meißner J., Pasel J., Peters R. Reforming of diesel and jet fuel for fuel cells on a systems level: Steady-state and transient operation // *Appl Energy.* – 2020. – V. 279.
118. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauder A., Pasel J., Pfeifer P., Peters R., Stolten D. An integrated diesel fuel processing system with thermal start-up for fuel cells // *Appl Energy.* – 2018. – V. 226. – P. 145–159.
119. Samsun R.C., Pasel J., Janßen H., Lehnert W., Peters R., Stolten D. Design and test of a 5 kW high-temperature polymer electrolyte fuel cell system operated with diesel and kerosene // *Appl Energy.* – 2014. – V. 114. – P. 238–249.
120. Рогожников В.Н. Разработка способа формирования слоя Al_2O_3 на структурированном металлическом носителе для каталитических применений: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.15. / Рогожников Владимир Николаевич. - Новосибирск, 2017. - 151 с.
121. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. The influence of aromatic compounds on the Rh-containing structured catalyst

- performance in steam and autothermal reforming of diesel fuel // *Int J Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – № 21. – P. 11316–11325.
122. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Zazhigalov S. V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M. V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A., Snytnikov P. V. Operation of Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl wire mesh honeycomb catalytic modules in diesel steam and autothermal reforming // *Int J Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 72. – P. 35866–35876.
 123. Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Derevyannikova E.A., Kardash T.Y., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Svetlichnyi V.A., Boronin A.I. From highly dispersed Rh³⁺ to nanoclusters and nanoparticles: Probing the low-temperature NO+CO activity of Rh-doped CeO₂ catalysts // *Appl Surf Sci*. – 2019. – V. 493. – P. 1055–1066.
 124. Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Исследование регенерации катализатора Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl после автотермического риформинга дизельного топлива // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64. – № 2. – С. 243–248.
 125. Шилов В.А., Бурматова М.А., Беляев В.Д., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Влияние добавок Pt на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ // *Кинетика и катализ*. – 2024. – Т. 65. – № 1. – С. 78–86.
 126. Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. Синтез и исследование каталитических свойств структурированного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ // *Кинетика и катализ*. – 2023. – Т. 64. – № 1. – С. 109–118.
 127. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Pakharukova V.P., Belyaev V.D., Nedolivko V.V., Glotov A.P., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. Structured catalysts for the conversion of liquefied petroleum gas to hydrogen-rich gas and for anode off-gas afterburning // *Int J Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 72. – P. 35853–35865.
 128. González A. V., Rostrup-Nielsen J., Engvall K., Pettersson L.J. Promoted RhPt bimetallic catalyst supported on δ-Al₂O₃ and CeO₂-ZrO₂ during full-scale autothermal reforming for automotive applications: Post-mortem characterization // *Appl Catal A Gen*. – 2015. – V. 491. – P. 8–16.
 129. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr A*. – 1976. – V. 32. – P. 751.
 130. Sadykov V.A., Sazonova N.N., Bobin A.S., et al. Partial oxidation of methane on Pt-supported lanthanide doped ceria-zirconia oxides: Effect of the surface/lattice oxygen mobility on catalytic performance // *Catal Today*. – 2011. – V. 169. – № 1. – P. 125–137.

131. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // Prog Mater Sci. – 2015. – V. 72. – P. 141–337.
132. Zazhigalov S. V., Shilov V.A., Kireenkov V. V., Kulikov A. V., Burmatova M.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Zagoruiko A.N., Snytnikov P. V. Stationary and dynamic mathematical modeling of autothermal reforming of diesel with aromatic compounds // Int J Hydrogen Energy. – 2024. – V. 61. – P. 831–839.

Приложение А - Математическое моделирование паровоздушной конверсии дизельного топлива

Стационарная модель процесса ПВК ДТ была выполнена в двумерной осесимметричной геометрии с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics⁷. В расчетах использовалась модельная смесь, аналогичная по составу коммерческому зимнему дизелю (мас. %) 6% 1-метилнафталин + 27% о-ксилол + 67% н-гексадекан. Учитывая наличие ароматических компонентов во входной газовой смеси, набор реакций (R1)–(R13), относящихся к превращениям гексадекана и основных промежуточных продуктов реакции, был дополнен реакциями окисления и паровой конверсии о-ксилола и 1-метилнафталина (R14)–(R17). Реакции гидрогенолиза ароматических соединений до компонентов C₂ в модель не включали, поскольку экспериментальные исследования показали их незначительное содержание в процессе паровой конверсии.



⁷ Автор благодарен сотруднику ИК СО РАН к.т.н. Зажигалову С.В. за помощь в проведении математического моделирования.

На основе проведенных экспериментов были подобраны кинетические параметры реакций (R1)–(R17). Сводная информация о полученных кинетических уравнениях и параметрах представлена в Таблице A1.

Таблица А1 - Кинетические уравнения и параметры реакций (1)-(17).

№.	Уравнение	Предэкспонента k_i^0 , моль/(м ³ ·с)	Энергия активации E_i , кДж/моль
1.	$W_1 = k_1 c_{C_{16}H_{34}} c_{O_2}$	$1.9 \cdot 10^6$	47,3
2.	$W_2 = k_2 c_{C_{16}H_{34}} c_{H_2O}$	$5 \cdot 10^{12}$	208
3.	$W_3 = \frac{k_3}{c_{H_2}} \left(c_{CO} c_{H_2O} - \frac{c_{CO_2} c_{H_2}}{\exp\left(\frac{4577.8}{T} - 4.33\right)} \right)$	$3 \cdot 10^8$	125
4.	$W_4 = k_4 \left(c_{CO} c_{H_2}^3 - \frac{c_{CH_4} c_{H_2O}}{\exp\left(\frac{26800}{T} - 29.8\right)} \right)$	$2 \cdot 10^2$	10
5.	$W_5 = k_5 c_{CO} c_{O_2}$	$8 \cdot 10^8$	80
6.	$W_6 = k_6 c_{H_2} c_{O_2}$	$2 \cdot 10^5$	40
7.	$W_7 = k_7 c_{C_{16}H_{34}} c_{H_2}^{0.5}$	$3 \cdot 10^{10}$	124,7
8.	$W_8 = k_8 \left(c_{C_2H_6} - \frac{c_{C_2H_4} c_{H_2}}{\exp\left(\frac{-16850}{T} + 16.5\right)} \right)$	$7 \cdot 10^4$	8,4
9.	$W_9 = k_9 c_{C_2H_6} c_{H_2}^{0.1}$	10^{11}	149
10.	$W_{10} = k_{10} c_{C_2H_6} c_{H_2O}^2$	$7 \cdot 10^{13}$	208
11.	$W_{11} = k_{11} c_{C_2H_4} c_{H_2O}^2$	$1,5 \cdot 10^{13}$	208
12.	$W_{12} = k_{12} c_{C_2H_6} c_{O_2}^{0.5}$	$2 \cdot 10^6$	53
13.	$W_{13} = k_{13} c_{C_2H_4} c_{O_2}^{0.5}$	10^6	47
14.	$W_{14} = k_{14} c_{C_8H_{10}} c_{H_2O}$	$3 \cdot 10^{10}$	140
15.	$W_{15} = k_{15} c_{C_{11}H_{10}} c_{H_2O}^{0.1}$	$1,36 \cdot 10^6$	140
16.	$W_{16} = k_{16} c_{C_8H_{10}} c_{O_2}^{0.5}$	$3 \cdot 10^6$	50
17.	$W_{17} = k_{17} c_{C_{11}H_{10}} c_{O_2}^{0.5}$	$7,6 \cdot 10^6$	50

где $k_i = k_i^0 \exp(-E_i/(R_g \cdot T))$, W_i – скорости реакций, c_i – концентрации газовых компонентов в мольных долях.

В рассматриваемой модели трехмерная геометрия реактора упрощена до двумерной осесимметричной с однородной пористой средой в зоне каталитического модуля с расположением четырех термопар (Рисунок А1).

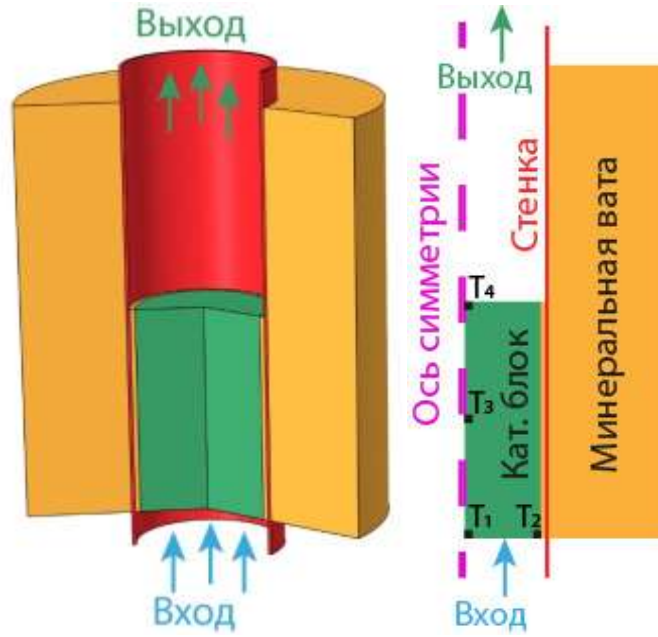


Рисунок A1 - 3D модель реактора (слева) и расчётная осесимметричная область (справа) с точками - термopаpами (T₁-T₄).

Нестационарная постановка математической модели включала материальный баланс с диффузионной моделью с усреднением по смеси (У1) – (У3).

$$\varepsilon_p \rho \frac{\partial \omega_i}{\partial t} + \nabla \cdot j_i + \rho(u \cdot \nabla) \omega_i = R_i, \quad (\text{У1})$$

$$j_i = - \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} - \rho \omega_i \sum_k \frac{M_i}{M_n} D_k^m \nabla c_k \right), \quad (\text{У2})$$

$$D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i} \frac{c_k}{D_{ik}}}. \quad (\text{У3})$$

Поле скоростей и давление было задано уравнениями Бринкмана (У4, У5) и Навье-Стокса (6, 7) для пористой и свободной сред соответственно.

$$\frac{1}{\varepsilon_p} \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_p^2} \rho (u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot \left[-pI + \mu \frac{1}{\varepsilon_p} (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3\varepsilon_p} (\nabla \cdot u)I \right] - u\mu K^{-1}, \quad (\text{У4})$$

$$\varepsilon_p \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0, \quad (\text{У5})$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho (u \cdot \nabla) u = \nabla \cdot \left[-pI + \mu (\nabla u + (\nabla u)^T) - \frac{2\mu}{3} (\nabla \cdot u)I \right], \quad (\text{У6})$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0. \quad (\text{У7})$$

Тепловой баланс задавали однотемпературным уравнением для газовой и твердой фаз с учетом процесса конвекции и теплопроводности (У8):

$$\left((1 - \varepsilon_p) \rho_c C_{P,c} + \varepsilon_p \rho C_P \right) \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_P u \cdot \nabla T - \nabla \cdot \left((1 - \varepsilon_p) \lambda_c + \varepsilon_p \lambda \right) \nabla T = Q. \quad (\text{У8})$$

Энергетический баланс в области изоляции (минеральной ваты) описывали тем же уравнением (У8) без учета газовых членов. Конвективный тепловой поток на внешней границе задавали коэффициентом теплопередачи, который рассчитывался автоматически для внешней естественной конвекции и 20 °С в качестве температуры окружающей среды. Бинарные коэффициенты диффузии Максвелла-Стефана D_{ik} и свойства газовой смеси определялись автоматически в интерфейсе «Термодинамика». Теплофизические свойства материала катализатора и минеральной ваты представлены в Таблице А2. Пористость каталитического картриджа была принята равной 0,86. Начальную температуру реактора и входную температуру смеси задавали исходя из экспериментальных значений: 320 и 370 °С соответственно.

Таблица А2 - Теплофизические свойства материала катализатора и минеральной ваты.

	Каталитический материал	Минеральная вата
Плотность, кг/м ³	7250	130
Теплоемкость, Дж/(кг·К)	(T+1700)/4	1000
Теплопроводность, Вт/(м·К)	(T+750)/70	0,15

Расчётная сетка была построена в автоматическом режиме и состояла из 4164 элемента.

На Рисунке А2 представлена динамика распределения температуры от 0 до 200 с. Видно, что температура в катализаторе при 200 с была достаточно близка к стационарной (Рисунок А3). Температура теплоизолятора – минеральной ваты повышалась по мере достижения стационара. Температура на входе в каталитический блок повышалась в первые десятки секунд, поскольку подаваемое топливо начинало быстро окисляться с образованием CO₂ (Рисунки А3-А5). Распределение CO₂ через 25 с было близко к стационарному (Рисунок А5).

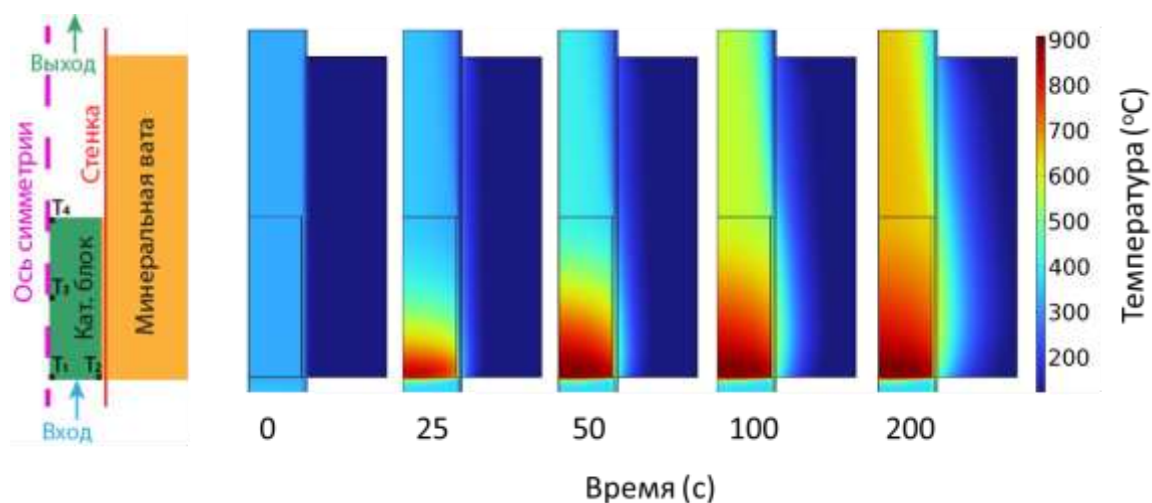


Рисунок А2 - Распределение температуры в различные моменты времени.

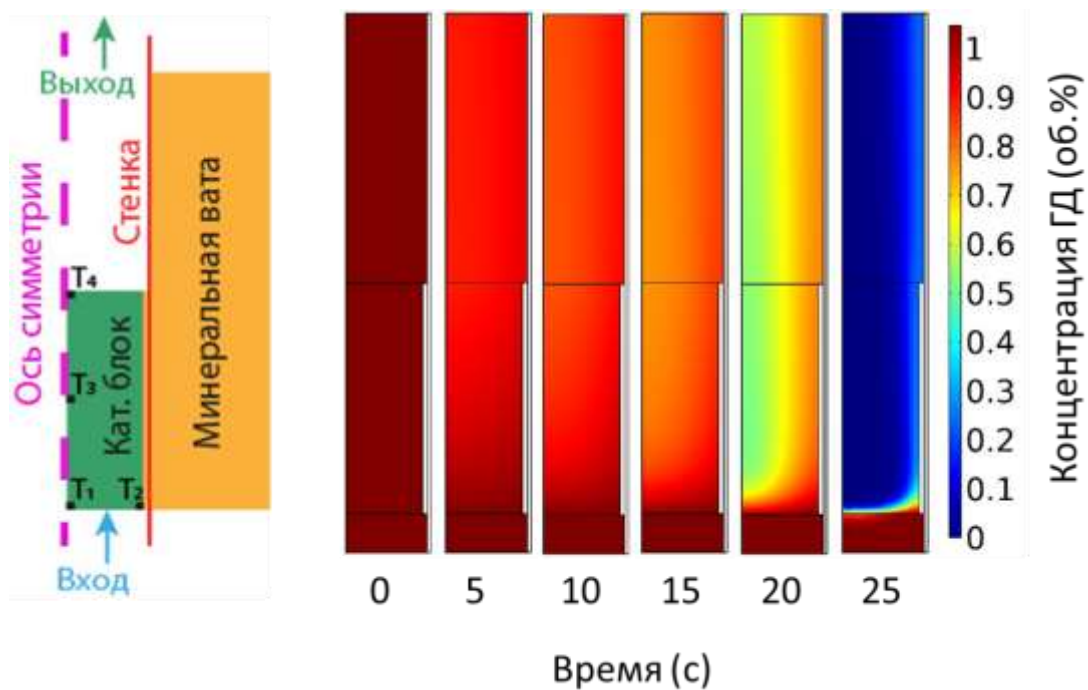


Рисунок А3 - Распределение концентрации гексадекана в различные моменты времени (об. %).

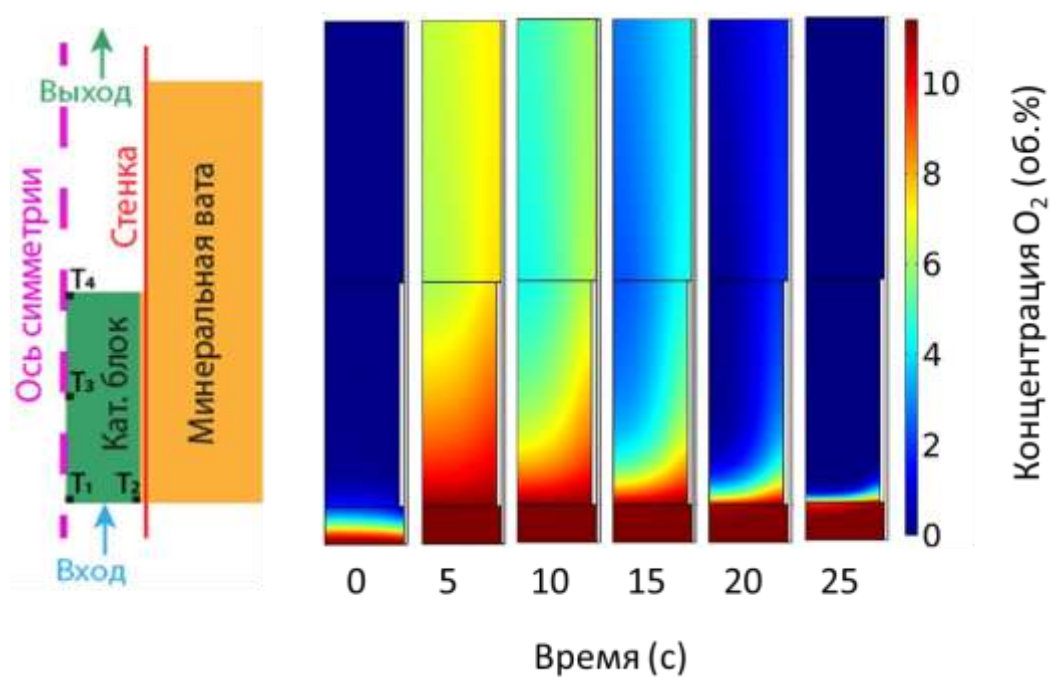


Рисунок А4 - Распределение концентрации кислорода в различные моменты времени (об. %).

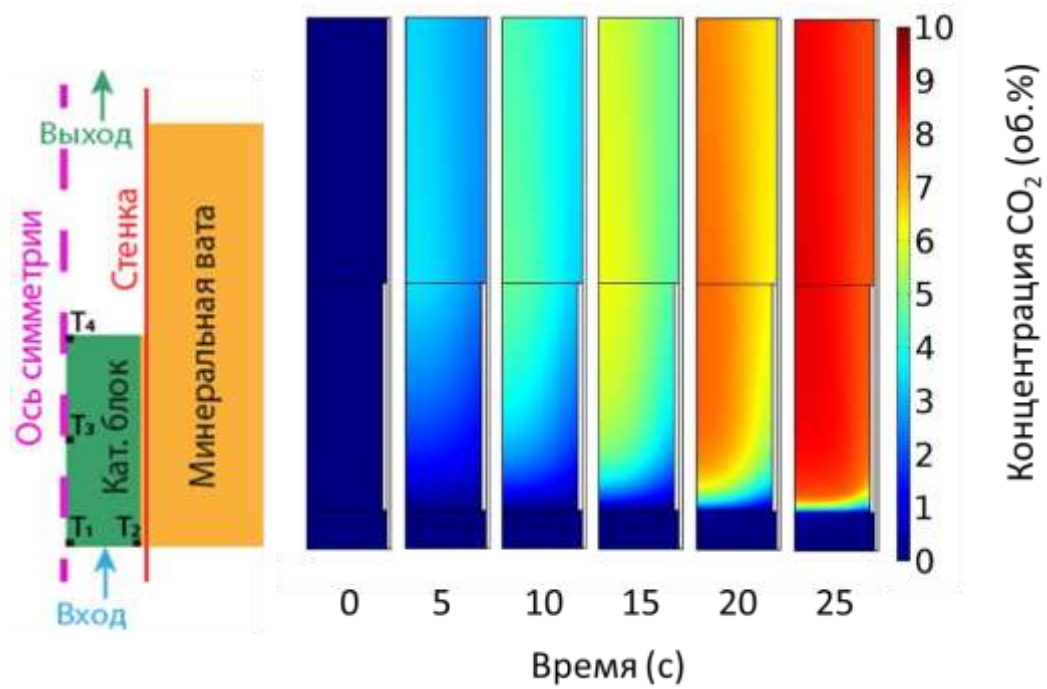


Рисунок А5 - Распределение концентрации CO_2 в различные моменты времени (об. %).

После того, как катализатор начинал нагреваться, процесс паровой конверсии протекал более активно, и через 25 с концентрации водорода и CO возрастали (Рисунки А6 и А7). Через 200 с их концентрации стали близки к стационарным значениям.

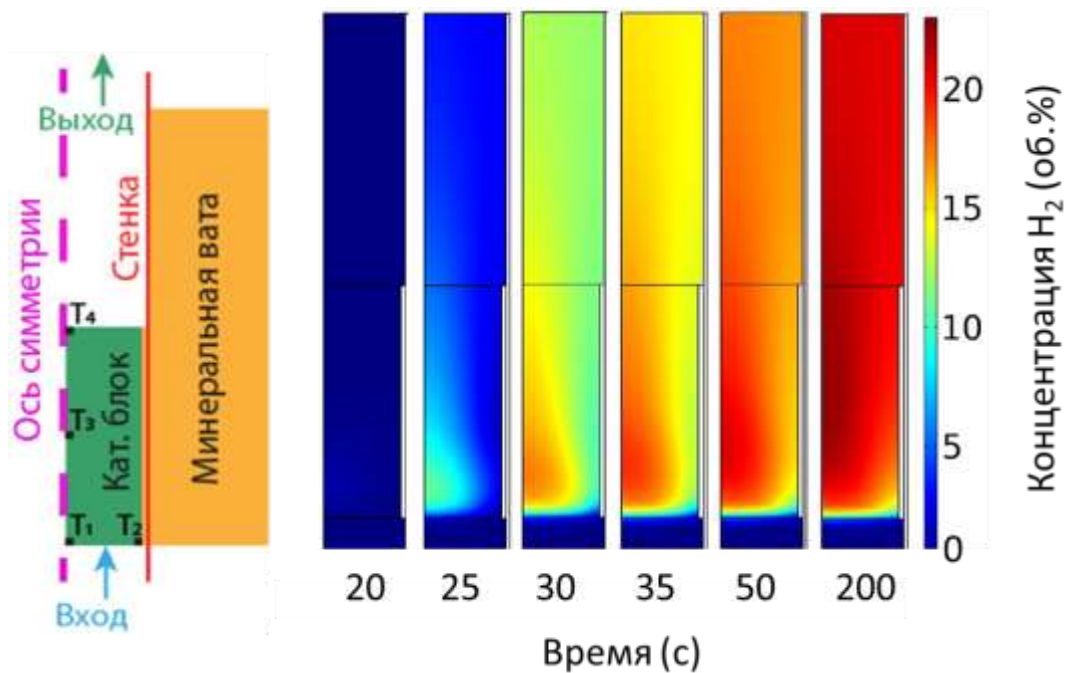


Рисунок А6 - Распределение концентрации H_2 в различные моменты времени (об. %).

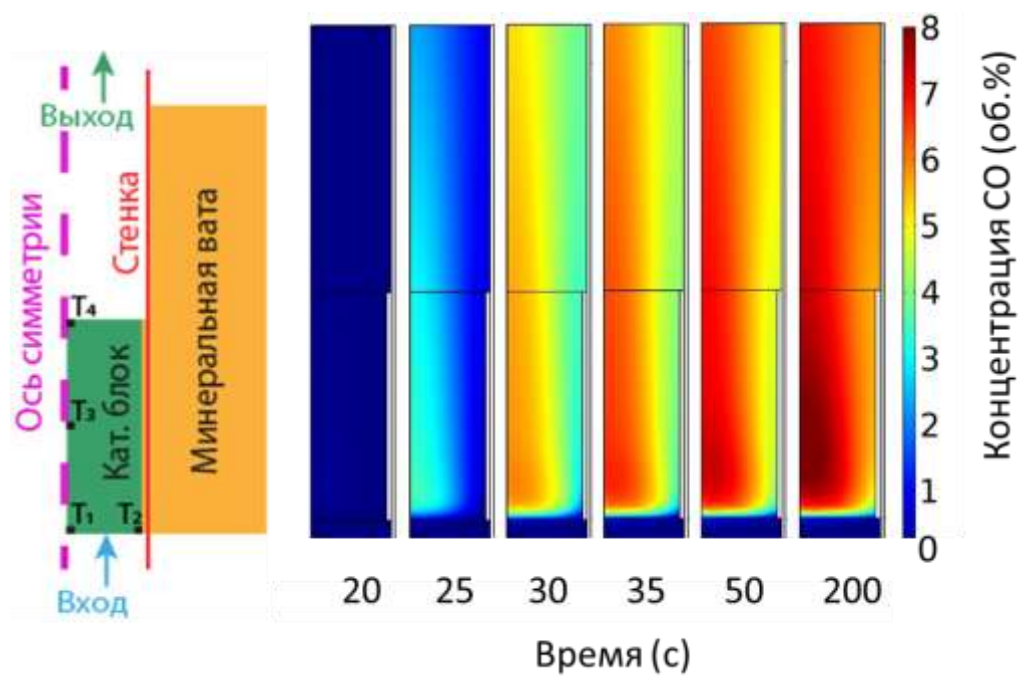


Рисунок А7 - Распределение концентрации CO в различные моменты времени (об. %).