

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

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

Научный руководитель:

Снытников Павел Валерьевич
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Голубина Елена Владимировна
доктор химических наук, доцент,
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова,
зам. зав. кафедры физической химии

Саетова Наиля Саетовна
кандидат химических наук,
Вятский государственный
университет, старший научный
сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физики
твердого тела имени Ю.А. Осипьяна
Российской академии наук (ИФТТ РАН)

Защита состоится "19"ноября 2025 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

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

Автореферат разослан

"26"сентября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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.

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.

Важно отметить, что наиболее перспективным считается использование установок, работающих на основе топливных элементов, в мобильных и автономных системах. 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.

Вспомогательные энергоустановки на основе топливных элементов (ВЭУ) считаются перспективной технологией для генерации электроэнергии на борту грузовых транспортных средств. 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.

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 единственным 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, авиатоплив и дизельного топлива.

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 углеводов. Это представляет

существенную сложность как в изучении процесса конверсии ДТ, так и в последующем сравнении результатов, получаемых различными группами исследователей.

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. Используемые 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.

Целью настоящей работы является разработка структурированных Rh- и Pt- содержащих катализаторов и их исследование в окислительной конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания твёрдоокисдных топливных элементов. В соответствии с этой целью были поставлены и решены следующие **задачи**:

- Синтез и исследование физико-химических свойств структурированного катализатора $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$;

- Изучение каталитических свойств Rh-содержащего катализатора в ходе конверсии дизельного топлива. Определение групп органических соединений, с наибольшим трудом подвергающихся каталитической конверсии;
- Изучение протекания процессов отложения углерода и серы на поверхности катализатора, их химического состояния и преимущественной локализации в структуре катализатора.
- Модификация методики нанесения носителя $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}$ для улучшения текстурных характеристик;
- Исследование влияния добавок Pt и редкоземельных элементов (Gd, La, Pr) на активность и стабильность Rh-содержащего катализатора для уменьшения содержания дорогостоящего родия;
- Проведение ресурсных испытаний катализатора и создание макета топливного процессора дизельного топлива в синтез-газ для питания энергоустановок на базе твердооксидных топливных элементов.

Научная новизна

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 $\text{Me/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-8}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ ($\text{Me} = \text{Rh}, \text{Pt}$; $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{La}, \text{Pr}$) 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 влагеомкости.

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

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 структурированных катализаторов состояло из нанесения на блок, скрученный из сетки сплава FeCrAl покрытия $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 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 $\text{Rh/Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,20}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 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, У2). Полученные основные результаты работы были представлены в виде устных докладов 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 POver 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.

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В **Главе 1** представлен обзор современных научных исследований, посвященных конверсии тяжелых углеводородов в синтез-газ. В обзоре рассмотрены основные способы конверсии углеводородов в синтез-газ, отмечены их технологические проблемы и обозначены перспективы для выбранного направления исследования. Преимущественно литературный обзор сфокусирован на корреляциях между составом, структурой и способом приготовления катализаторов и их активностью и стабильностью в процессах паровой и паровоздушной конверсии углеводородов в синтез-газ. На основании проведенного анализа литературы было выбрано направление для проведенных научных изысканий и поставлены задачи исследования.

В **Главе 2** описан метод приготовления структурированных катализаторов типа “наночастицы металла/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка из сплава FeCrAl”, включающий в себя использованные в ходе работы реактивы и материалы (Рисунок 1). Название катализаторов имеет единую формулу $Me/Ce_{0,75}Zr_{0,25-x}Ln_xO_{2-\delta}/\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$ ($Me = Rh, Pt$; $Ln = Gd, La, Pr$). Приведены методики испытания катализаторов. Описаны

используемые методы для определения физико-химических характеристик катализаторов.

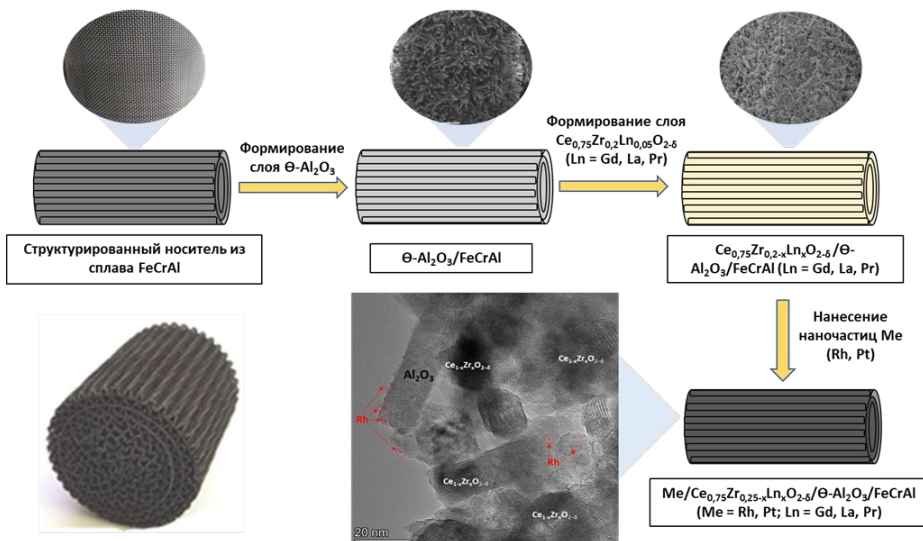


Рисунок 1 - Схема синтеза структурированных $\text{Me}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{Ln}_x\text{O}_{2-\delta} - \Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ (Me = Rh, Pt; Ln = Gd, La, Pr) катализаторов.

В **Главе 3** приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств структурированного катализатора 0,24 мас. % Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}-Θ-Al₂O₃/FeCrAl (Rh/CZ/FCA). Методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии показана высокая дисперсность активного компонента (1-3 нм) и однородность распределения Rh и Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ} по поверхности носителя.

Было проведено исследование процесса паровоздушной конверсии н-гексадекана (ГД), моделирующего свойства дизельного топлива, на катализаторе Rh/CZ/FCA. Показано, что при объемной скорости потока 14000–30000 ч⁻¹ и температуре 750 °С достигается полная конверсия н-гексадекана, а состав продуктов реакции близок к равновесным значениям.

При исследовании процесса паровоздушной конверсии коммерческого дизельного топлива на катализаторе Rh/CZ/FCA было обнаружено, что при температуре 750 °С с увеличением объемной скорости потока с 14000 ч⁻¹ до 30000 ч⁻¹ происходит снижение конверсии ДТ 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 – H₂ и CO (Рисунок 2).

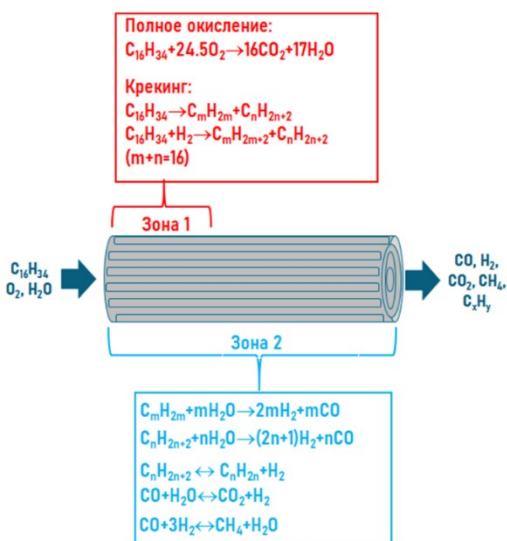


Рисунок 2 - Схема паровоздушной конверсии гексадекана на катализаторе Rh/CZ/FCA.

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.

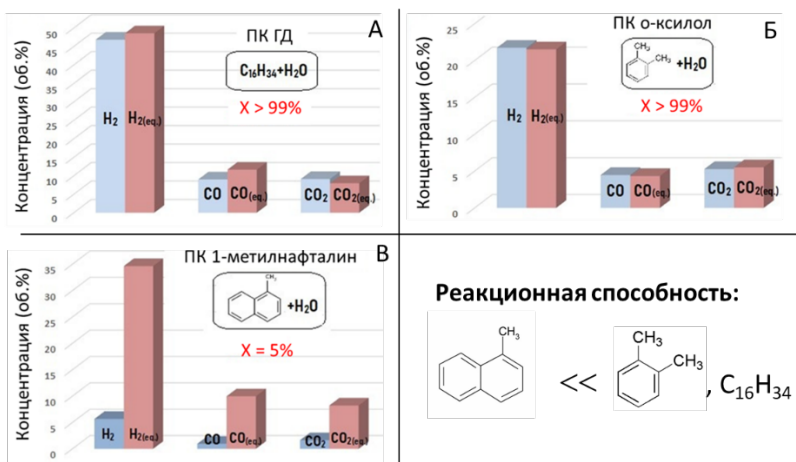


Рисунок 3 – Паровая конверсия гексадекана (а), о-ксилола (б) и 1-метилнафталина (в) на катализаторе Rh/CZ/FCA при соотношении $H_2O/C = 3$ и $T = 800\text{ }^{\circ}C$: концентрации (об. %) H_2 , CO, CO_2 и их равновесные значения.

Глава 4 была посвящена исследованию дезактивации структурированного катализатора Rh/CZ/FCA отложениями углерода и серы. Методами СЭМ (Рисунок 4) и ТПО было показано, что в процессе паровоздушной конверсии дизельного топлива на катализаторе Rh/CZ/FCA происходило накопление углеродистых отложений преимущественно волокнистой структуры, локализованных на внешней поверхности покрытия. Образование углерода происходило как в передней, так и в хвостовой части блока, при этом структура покрытия не разрушалась. Окислительная регенерация кислородом воздуха начиналась при $\sim 450\text{ }^{\circ}C$ и позволяла полностью восстановить активность катализатора (Рисунок 4д). При

использовании водяного пара было показано, что удаление углерода происходило при температурах выше 650 °С (Рисунок 4е), что подчёркивало важность поддержания соответствующего температурного режима вдоль всего каталитического блока для обеспечения саморегенерации катализатора.

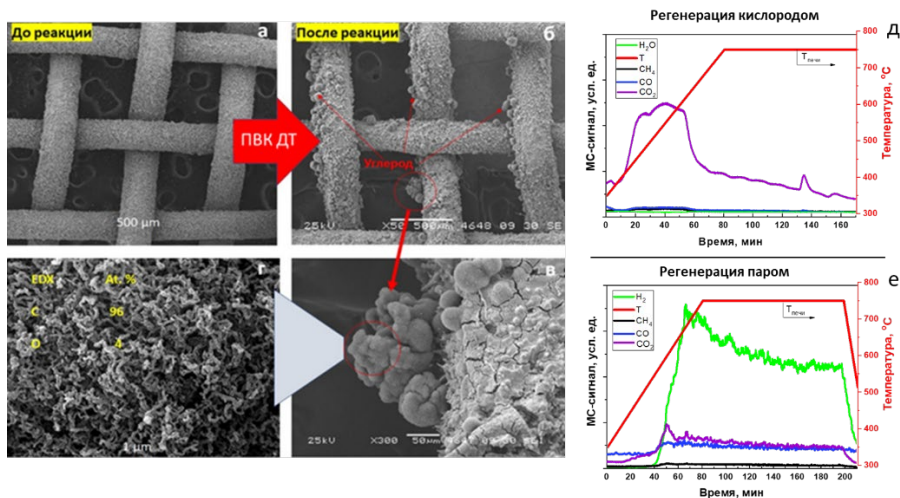


Рисунок 4 - СЭМ-изображения передней части катализатора Rh/CZ/FCA до (а) и после (б, в, г) паровоздушной конверсии дизельного топлива.

Исследование регенерации катализатора кислородом (д) и паром (е).

Исследования устойчивости катализатора к воздействию серы показали, что добавление 1000 ppm дибензотиофена (ДБТ) в топливо вызывало частичную дезактивацию катализатора Rh/CZ/FCA как в условиях паровоздушной, так и паровой конверсии (Рисунок 5а), приводя к увеличению выхода побочных продуктов и росту зауглероживания. Это в большей степени сказывалось при проведении паровой конверсии (ПК), где конверсия топлива 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 (Рисунок 5б, в).

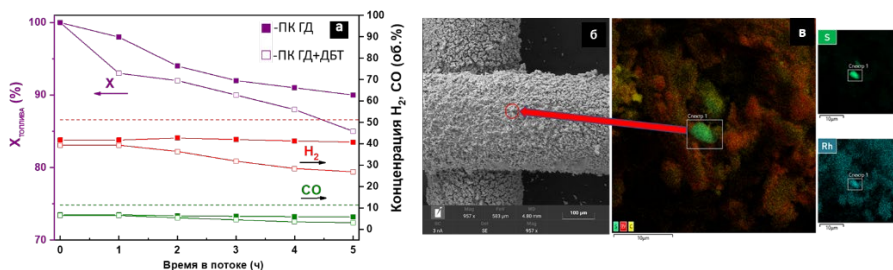


Рисунок 5 - Паровая конверсия ГД и ГД+ДБТ (а) на катализаторе Rh/CZ/FCA при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 3$ и $T = 800^\circ\text{C}$. Конверсия топлива (X), концентрации H_2 , CO (об. %) и их равновесные значения (пунктирная линия). Микрофотографии СЭМ лобовой части катализатора Rh/CZ/FCA после конверсии ГД+ДБТ: (б) общий вид поверхности; (в) выделенная область с повышенной концентрацией S.

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.

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 (Рисунок 6).

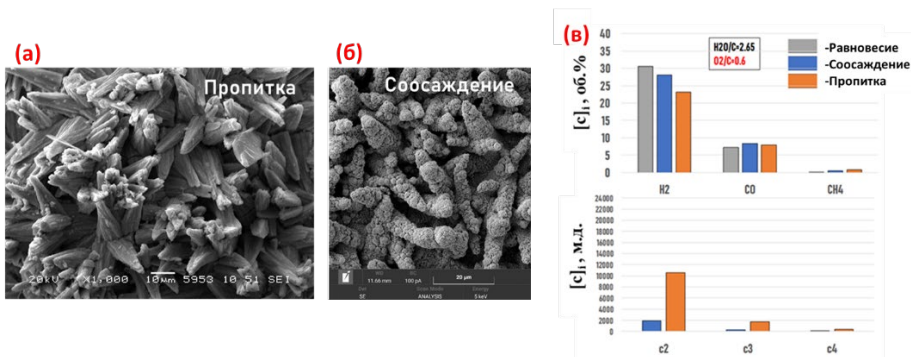


Рисунок 6 - СЭМ-изображения катализатора Rh/CZ/FCA, приготовленного пропиткой (а) и соосаждением (б). ПВК модельной смеси (мас.%) – 75% гексадекан + 20% о-ксилол + 5% 1-метилнафталин на катализаторах Rh/CZ/FCA, приготовленных пропиткой и соосаждением, при соотношении $H_2O/C = 2,65$, $O_2/C = 0,6$ и $T = 750$ °C (в).

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 $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-δ}$ положительно сказались на каталитических характеристиках структурированных блоков. По совокупности, катализатор с добавкой гадолиния $Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,2}Gd_{0,05}O_{2-δ}/\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$ (Rh/CZG/FCA) демонстрировал наилучшие каталитические свойства: высокую конверсию топлива, близкий к равновесному состав синтез-газа, позволив снизить содержания родия в образце в 2 раза (Рисунок 7). Длительные испытания подтвердили его стабильность и устойчивость к образованию углеродистых отложений.

Таким образом, реализованные в подходы позволили существенно снизить содержание дорогостоящего родия в составе катализатора без потери его активности и стабильности. Разработанный состав 0,12 мас. % Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,2}Gd_{0,05}O_{2-δ}/Θ-Al₂O₃/FeCrAl катализатора был в дальнейшем испытан в полноразмерном макете топливного процессора дизельного топлива в синтез-газ.

Глава 6 посвящена описанию результатов испытания полноразмерного макета топливного

процессора дизельного топлива в синтез-газ с Rh/CZG/FCA (Рисунок 8). Топливный процессор продемонстрировал способность стабильно и эффективно конвертировать дизельное топливо в синтез-газ с производительностью ~ 6 м³/(ч·Л_{кат}).

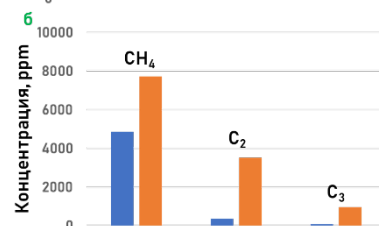
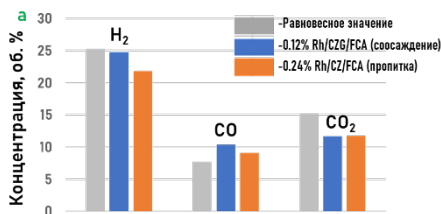


Рисунок 7 – Сравнение исходного состава катализатора с модифицированным в ПВК дизельного топлива при T = 750 °C и соотношениях H₂O/C = 1,9, O₂/C = 0,7.

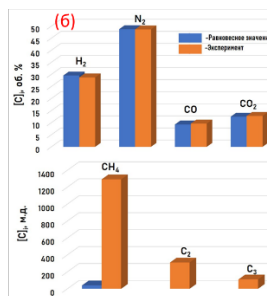
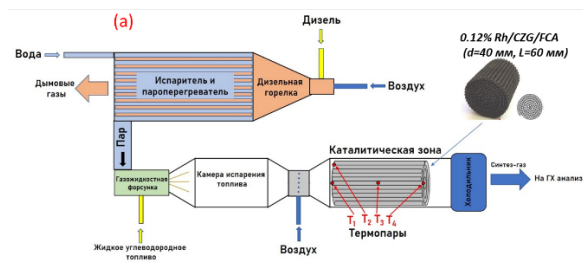


Рисунок 8 - Общий вид топливного процессора ПВК ДТ (а). Состав риформата после 5 часов ПВК ДТ в топливном процессоре при соотношениях H₂O/C = 2, O₂/C = 0,6.

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 (Рисунок 9).

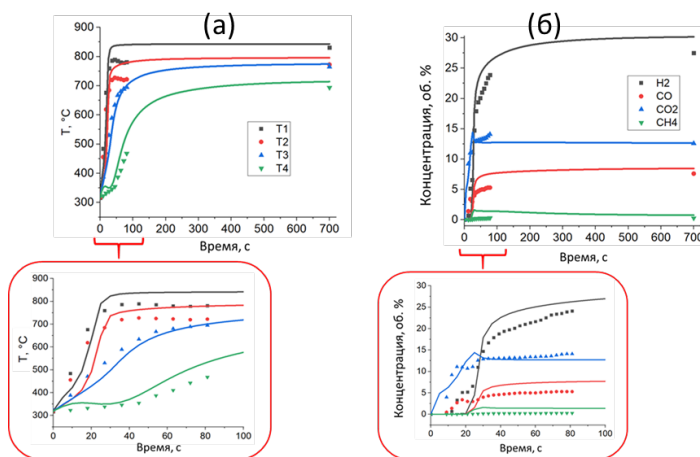


Рисунок 9 – Математическое моделирование процедуры запуска топливного процессора. Изменение температуры (а) и концентраций (б) от времени эксперимента для модели (кривые) и эксперимента (точки).

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 Rh/ $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,2}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{2-\delta}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ 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 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., Sobyenin 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., Sobyenin 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}/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

СПИСОК ИЗБРАННЫХ ДОКЛАДОВ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Shilov V.A.**, Zazhigalov S.V., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V., Sobyenin V.A. Verification of Mathematical Model of Diesel Steam and Autothermal Reforming. В сборнике HYdrogen POWer THEoretical & Engineering Solutions International Symposium, Book of Abstracts. 2021. – С.120-121.
2. **Shilov V.A.**, Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Sobyenin V.A. Study of Diesel Fuel Autothermal Reforming into Syngas on Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2- δ} - η -Al₂O₃/FeCrAl Structured Catalyst. В сборнике WOCST. World Online Conference on Sustainable Technologies. Book of Abstracts. EMHYTEC Conference Committee. 2021. – С.106-107.
3. **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собынин В.А. Структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. В сборнике Девятая Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник трудов. 20-23 июня 2022. – ИФТТ РАН. 2022. – С.190.
4. **Шилов В.А.**, Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В., Собынин В.А. Исследование влияния ароматических соединений в реакциях каталитической конверсии моторного топлива в синтез-газ. В сборнике Всероссийская молодёжная научная школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» (АПОХ-2022): Сборник тезисов. – НИОХ СО РАН. 2022. – С.127.

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., к.т.н. Куликову А.В. и к.х.н. Бадмаеву С.Д. за всестороннюю помощь и поддержку, оказанные при проведении данной работы.

Шилов Владислав Александрович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БЛОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ Rh- И Pt- СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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

Подписано в печать 15.09.2025. Заказ № 91. Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

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