

УДК 544.47

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТРУКТУРИРОВАННОГО Rh-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2023 г. В. А. Шилов^{a, b, *}, В. Н. Рогожников^a, Д. И. Потемкин^{a, b}, П. В. Снытников^a

^aФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

^bФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: sva@catalysis.ru

Поступила в редакцию 26.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

В представленной работе была усовершенствована методика нанесения активного оксида $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ на структурированную подложку из сплава FeCrAl. Суть метода заключается в соосаждении оксидов церия и циркония на фехралевою сетку из водного раствора их нитратов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$ при гомогенном гидролизе аммиаком. Методом рентгенофазового анализа было показано, что в образце катализатора, полученного соосаждением, образуется больше фазы церий-циркониевого оксида, к тому же ее дисперсность выше, чем при нанесении методом пропитки по влагоемкости. Данный метод способствует формированию покрытия с большей удельной поверхностью. Разработанный катализатор обладает высокой активностью в условиях автотермической конверсии дизельного топлива. В ходе ресурсных испытаний в течение 200 ч было выявлено, что зауглероживание катализатора со скоростью $8.6 \text{ мг}_{\text{сажи}} \text{ г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, а также накопление серы не сказываются на удельной производительности катализатора по синтез газу, которая составила $\sim 8 \text{ м}^3 \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

Ключевые слова: дизельное топливо, структурированный катализатор, автотермический риформинг, синтез-газ, топливный элемент, водород

DOI: 10.31857/S0453881123010070, **EDN:** KIURFI

ВВЕДЕНИЕ

Для перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике разрабатываются альтернативные системы преобразования энергии, в основе которых заложены процессы получения и использования водорода, который выступает в роли энергоносителя. Перспективными устройствами для выработки электроэнергии являются электрохимические генераторы на топливных элементах, которые по своим техническим и эксплуатационным характеристикам превосходят коммерчески доступные энергоустановки на основе двигателей внутреннего сгорания. Одной из основных проблем, сдерживающих внедрение

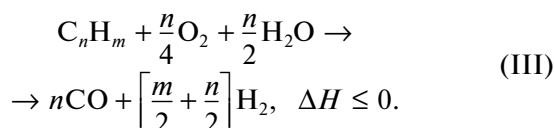
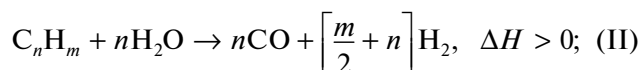
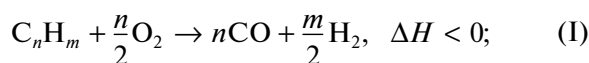
электрохимических генераторов в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность водорода из-за слаборазвитой инфраструктуры [1–3]. Для решения этой проблемы предлагается на начальном, “переходном” этапе задействовать привычное для потребителей углеводородное топливо, например, дизельное, инфраструктура которого широко развита и отлажена логистика, в том числе и в труднодоступных районах Российской Федерации. В этом случае энергоустановку необходимо оснастить дополнительным устройством – топливным процессором, позволяющим конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания топливных элементов водородсодержащий газ.

Большое число проводимых исследований (лабораторных экспериментов, испытаний макетов и опытных образцов) направленно на разработку катализатора конверсии коммерческих марок дизельного топлива [4–25]. Основные труд-

Сокращения и обозначения: РФА – рентгенофазовый анализ; ТПО – термопрограммированное окисление; АТР – автотермический риформинг; ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; БЭТ – метод Брунауэра–Эммета–Теллера, ОКР – область когерентного рассеяния.

ности связаны с многокомпонентностью, а также наличием в дизеле, полученном из нефтяного сырья, серосодержащих соединений, являющихся даже в небольших количествах каталитическим ядом. Присутствие ди- и полиароматических соединений, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения [8, 16, 19], приводит к зауглероживанию катализатора и его дезактивации. Деградационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента в условиях довольно высоких реакционных температур (750–1000°C). Все эти факторы усложняют создание эффективного катализатора и, соответственно, топливного процессора.

Конверсию дизельного топлива в синтез-газ можно осуществить тремя способами: парциальным окислением (I), паровым (II) и автотермическим риформингом (III), из которых последний является наиболее предпочтительным:



В условиях реакции автотермического риформинга дизеля 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 преобладают эндотермические реакции паро- и углекислотной конверсии углеводородов). Исследования показывают, что недостаток тепла в хвостовой зоне катализатора играет ключевую роль в снижении конверсии топлива [17].

Решением этой проблемы может стать использование в качестве подложки структурированного носителя с высокой теплопроводностью, например, из жаропрочного фехралевого сплава [17, 18, 25]. Однако, поскольку коэффициент термического расширения (КТР) высокотемпературных металлических сплавов вдвое превышает КТР оксидных покрытий, при нагреве зачастую наблюдается их растрескивание и разрушение, что решается путем нанесения игольчатого покрытия вместо сплошного каталитического слоя [25, 26]. Такое покрытие является “гибким” — отдельные элементы оксидного слоя способны смещаться относительно друг друга при нагреве/охлаждении и расширении/сжатии металлической подложки, что предотвращает деградацию каталитического слоя.

Целью настоящей работы была разработка модифицированного метода синтеза структуриро-

ванного Rh-содержащего катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ. Была усовершенствована методика нанесения активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на структурированную подложку. Представлены результаты исследования катализатора различными физико-химическими методами и изучены его каталитические свойства, включая ресурсные испытания при работе на коммерческом дизельном топливе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора и его физико-химические характеристики

В качестве носителя использовали металлическую сетку из нержавеющей фехралевої стали (марка стали — “X23Ю5Т”, размер ячейки — 0.5 мм, диаметр проволоки — 0.25 мм, ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Сталь содержала, вес. %: Cr — 22.15, Al — 5.1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si — 1.0, остальное — Fe. В экспериментах применяли блоки сотового типа, состоящие из гофрированных и плоских сеток, скрученных в спираль Архимеда. Для увеличения адгезии и площади поверхности на металлическую сетку (далее обозначена как **FeCrAl**) наносили слой $\Theta-Al_2O_3$ по модифицированной методике Байера, описанной в [25].

Использованный ранее способ нанесения слоя активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на поверхность блока заключался в смачивании поверхности подложки раствором нитратов церия и циркония с последующими сушкой, разложением нитратов металлов до их оксидов при 700–800°C и прокаливанием конечного образца при 800°C на воздухе [17–19]. Покрытие $\Theta-Al_2O_3$ было пропитано насыщенным раствором $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (мольное соотношение Ce/Zr = 3) в течение 7 последовательных стадий с промежуточной термической обработкой при 800°C в течение 5 мин и окончательным прокаливанием при той же температуре в течение 30 мин. Таким образом был получен структурированный носитель $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$, обозначенный далее, как **CZ/FCA**.

Усовершенствованная методика нанесения активного оксида $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ на структурированную подложку заключалась в соосаждении на поверхность структурированного блока оксидов церия и циркония из водного раствора их нитратов $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrO_2(NO_3)_2 \cdot 7-8H_2O$ при гомогенном гидролизе аммиаком. Для этого структурированный блок с нанесенным защитным слоем оксида алюминия 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 весовым содержанием 12.5 вес. % на 2 мин, после чего высушивали

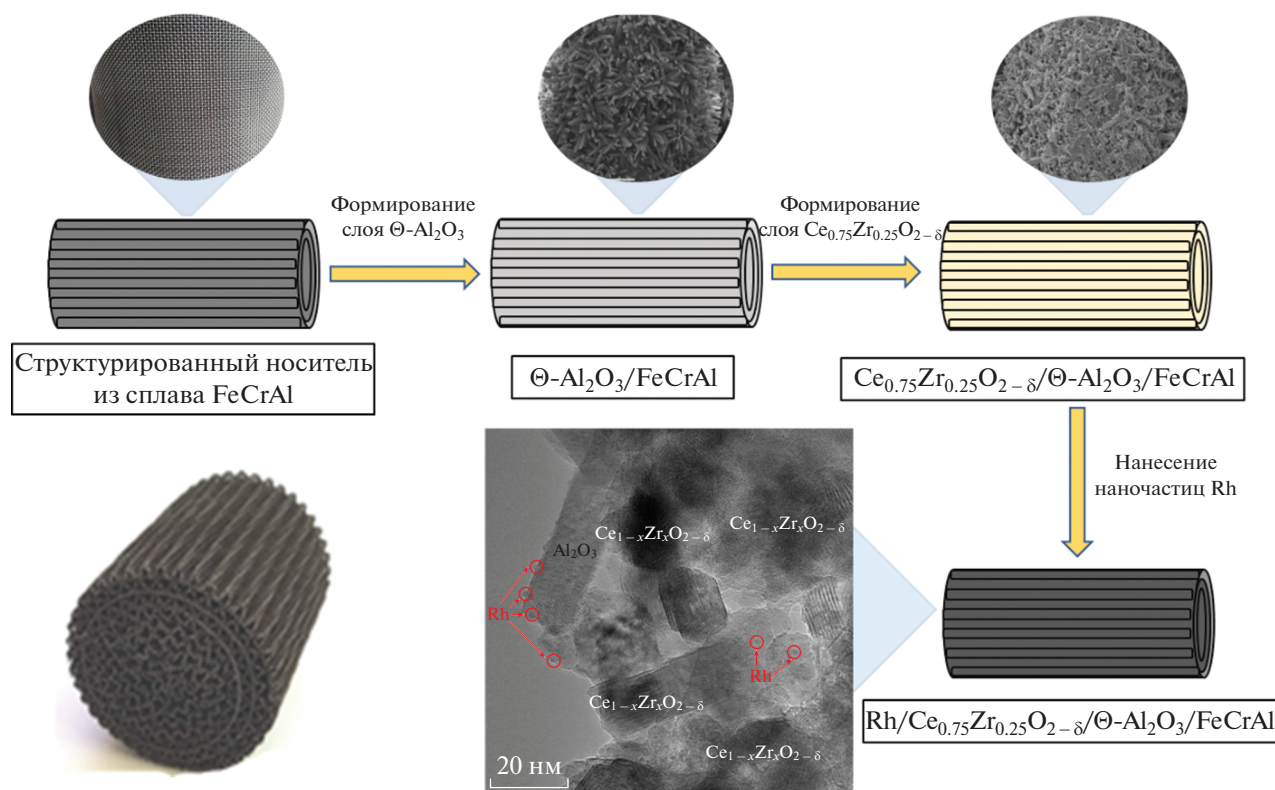


Рис. 1. Схема синтеза Rh-содержащих катализаторов.

в сушильном шкафу при 80°C для удаления избыточной воды в течение 5 мин. Эти операции по пропитке и осаждению повторяли в общей сложности 7–8 раз до привеса в 7 вес. %. При последней пропитке блок оставляли в растворе осадителя для дальнейшего старения в течение 24 ч. Далее образец промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, сушили при 80°C и прокаливали при 800°C в течение 1 ч. Таким образом был получен модифицированный структурированный носитель $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}-\Theta-Al_2O_3/FeCrAl$, обозначенный далее, как **CZ/FCA-mod**.

Нанесение активного компонента осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения [24, 27]. Раствор $RhCl_3$ смешивали с Na_2CO_3 в соотношении $Na : Cl = 1$. При комнатной температуре приготовленный раствор является метастабильным по отношению к гомогенному осаждению гидроксида родия. Затем смесь приводили в контакт со структурированными подложками CZ/FCA и CZ/FCA-mod при $T = 75^\circ C$. Добавление структурированного носителя в смесь реагентов инициировало гидролиз, который приводил к равномерному осаждению частиц родия на поверхности носителя. Количественное протекание реакции осаждения родия проверяли по реакции фильтрата с $NaBH_4$ (наличие ионов родия в растворе дает серое опалесци-

рующее окрашивание пробы вследствие образования золя металла). После окончания процедуры осаждения (т.е. когда реакция раствора с $NaBH_4$ не наблюдалась) блоки промывали горячей водой путем декантации, высушивали на воздухе и восстанавливали в смеси 10 об. % H_2 в N_2 при 250°C в течение 30 мин. На рис. 1 представлена схема синтеза каталитических блоков.

Полученные катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с энергодисперсионным рентгеновским анализом, рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программированного окисления (ТПО). В табл. 1 представлены размеры приготовленных каталитических блоков и их состав.

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2400 (“Micromeritics”, США). Удельную поверхность измеряли непосредственно на сетке FeCrAl с нанесенным каталитическим слоем.

Рентгенограммы образцов на сетке были получены с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Измерения проводили на приборе Thermo ARL X’tra (“Thermo Fisher Scientific”,

Таблица 1. Размеры и состав катализаторов

Катализатор	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса катализатора, г	Состав, вес. %			
				Rh	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	Θ-Al ₂ O ₃	FeCrAl
Rh/CZ/FCA	17	50	10.83	0.24	6.4	3.6	Остальное
Rh/CZ/FCA-mod	17	50	10.80	0.24	6.5	3.8	Остальное

Таблица 2. Условия каталитических экспериментов на катализаторах Rh/CZ/FCA и Rh/CZ/FCA-mod

Катализатор	Тип топлива	Подача реагентов			H ₂ O/C	O ₂ /C	GHSV, ч ⁻¹	T, °C
		топливо, г/ч	H ₂ O, г/ч	воздух, л/ч				
Rh/CZ/FCA	75 вес. % гексадекан +	28.9	99	120	2.65	0.5	20300	750
Rh/CZ/FCA-mod	+ 20 вес. % <i>o</i> -ксилол +	28.9	99	144	2.65	0.6	22200	750
	+ 5 вес. % 1-метил-нафталин							
	Зимнее дизельное топливо	30	72	168	1.95	0.7	21600	750

США) с геометрией фокусировки $\theta-\theta$ в сканирующем режиме в диапазоне углов $2\theta = 5^\circ-75^\circ$ с шагом 0.05° .

Морфологию поверхности и микроструктуру образцов изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Исследования осуществляли с применением электронного микроскопа Themis Z (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Для количественного определения скорости образования углерода в ходе каталитических экспериментов использовали метод ТПО. Для этого каталитические блоки после проведения реакции помещали в кварцевый проточный реактор и подавали смесь 8 об. % O₂ в Ar со скоростью 100 см³ мин⁻¹. Температуру линейно повышали от 30 до 800°C со скоростью 10°C мин⁻¹. Количество углерода на поверхности катализатора определяли по концентрации CO₂, которую отслеживали в режиме реального времени с помощью масс-спектрометра QMS-200 (“Stanford Research Systems”, США).

Каталитические эксперименты

Автотермический риформинг модельной смеси, состоящей из 75 вес. % *n*-гексадекана, 20 вес. % *o*-ксилола и 5 вес. % 1-метилнафталина (99.5%, ООО “Компонент-Реактив”, Россия), и дизельного топлива зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего стандарту EN 590, проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750°C и атмосферном давлении. Условия экспериментов приведены в табл. 2. Конверсию топлива (X) определяли гравиметрически каждый час по следующему уравнению:

$$X (\%) = (Vt - m) / (Vt) \times 100,$$

где t – время сбора пробы, ч; V – массовый расход топлива на входе в реактор, г ч⁻¹; m – масса непрореагировавшего топлива, г.

Во время ресурсных испытаний катализатор подвергали окислительной регенерации в потоке воздуха каждые 10 ч при 750°C в течение 30–60 мин.

Состав газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПВД) с блоком метанатора и детектором по теплопроводности (ДТП). Перед анализом газовой смеси воду конденсировали. ДТП служил для нахождения концентраций H₂ и N₂, разделенных в колонке CaA с газом-носителем Ar. Углеводороды CO, CO₂, CH₄ и C₂–C₃ разделяли в колонке Porapak Q и количественно определяли с использованием ПВД. Термодинамически равновесные составы для конверсии модельного бленда рассчитывали в программном пакете HSC Chemistry 7.0. Эти данные использовали для сравнения с экспериментальными результатами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что в образце Rh/CZ/FCA-mod, полученном осаждением, образуется больше фазы смешанного церий-циркониевого оксида, чем в образце Rh/CZ/FCA, к тому же она более дисперсная (рис. 2). Это согласуется с результатами предыдущей работы [26], где было обнаружено, что носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, приготовленный методом осаждения в виде порошка, преимущественно состоит из высокодисперсной ($D_{OKP} = 5$ нм) фазы

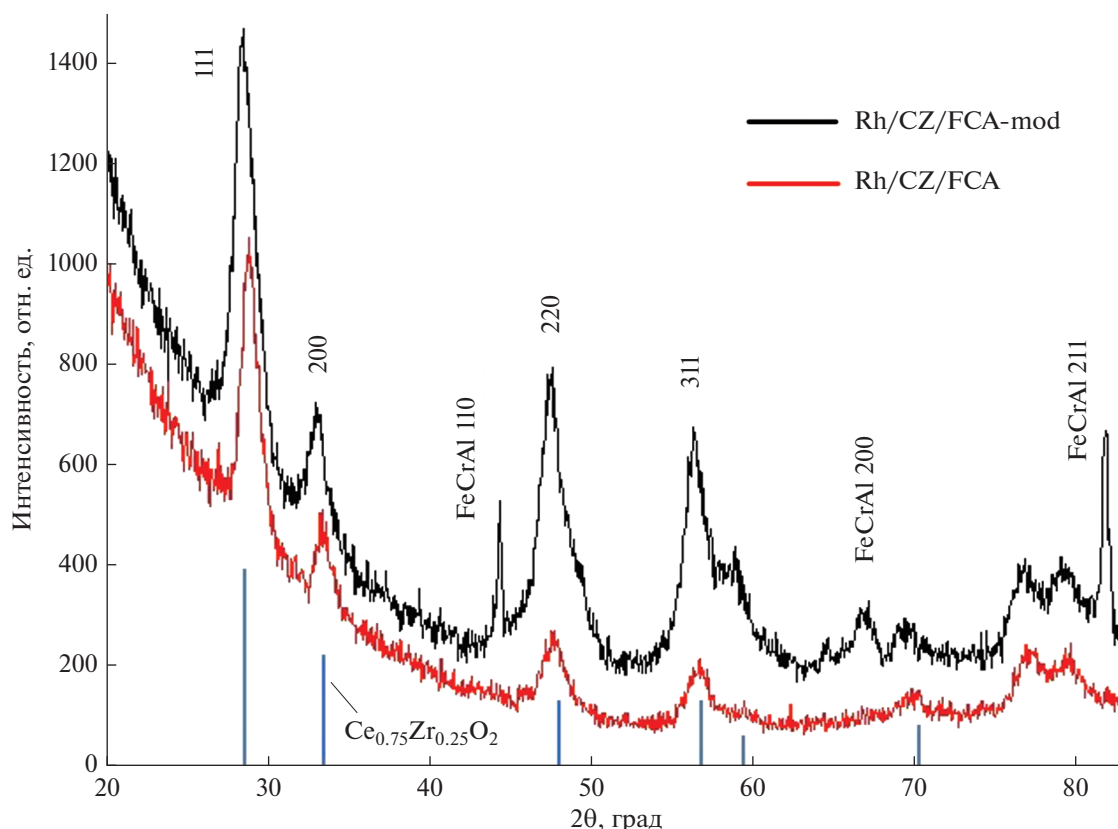


Рис. 2. Дифрактограммы образцов Rh/CZ/FCA-mod и Rh/CZ/FCA.

смешанного оксида с кубической решеткой. Определить параметр элементарной ячейки с достаточной точностью после нанесения смешанного оксида на поверхность сетки не представлялось возможным.

Согласно результатам измерения физической адсорбции азота удельная поверхность катализатора Rh/CZ/FCA, полученного пропиткой по влаге с последующим термическим разложением нитратов предшественников, составляла 1.3 м²/г, в то время как для Rh/CZ/FCA-mod она была 3.7 м²/г.

На микрофотографиях ПЭМ (рис. 3) 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.

Результаты испытаний обоих приготовленных катализаторов в автотермическом риформинге модельной смеси при разных соотношениях O₂/C демонстрирует рис. 4, где представлены сравнительные распределения продуктов реакции после 3 ч в потоке. Стоит отметить, что 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, углеводородов C₂–C₄, было в несколько раз ниже, чем на Rh/CZ/FCA. Основным требованием к составу реформата перед подачей в твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) является минимальное содержание углеводородов с длиной цепи ≥2, поскольку их присутствие может способствовать образованию углерода на поверхности анода.

Таким образом, образец Rh/CZ/FCA-mod был выбран для дальнейших ресурсных испытаний на коммерческом дизельном топливе стандарта ЕВРО-5. В ходе реакции в лобовой части катализатора температура составляла 960°C, а в хвостовой части – 790°C. Конверсия топлива на протяжении 200 ч была близка к 100%, образование маслянистого остатка на выходе из реактора не наблюдали (рис. 5).

Стоит отметить, что, несмотря на высокую конверсию топлива, на выходе из реактора были обнаружены следы сажи, свидетельствующие о протекании процессов углеорообразования из побочных продуктов конверсии – углеводородов C₂–C₃. Из рис. 5б видно, что образуется около 0.2 об. % углеводородов C₂, преимущественно этилена. Легкие газообразные углеводороды формируются в результате крекинга более сложных

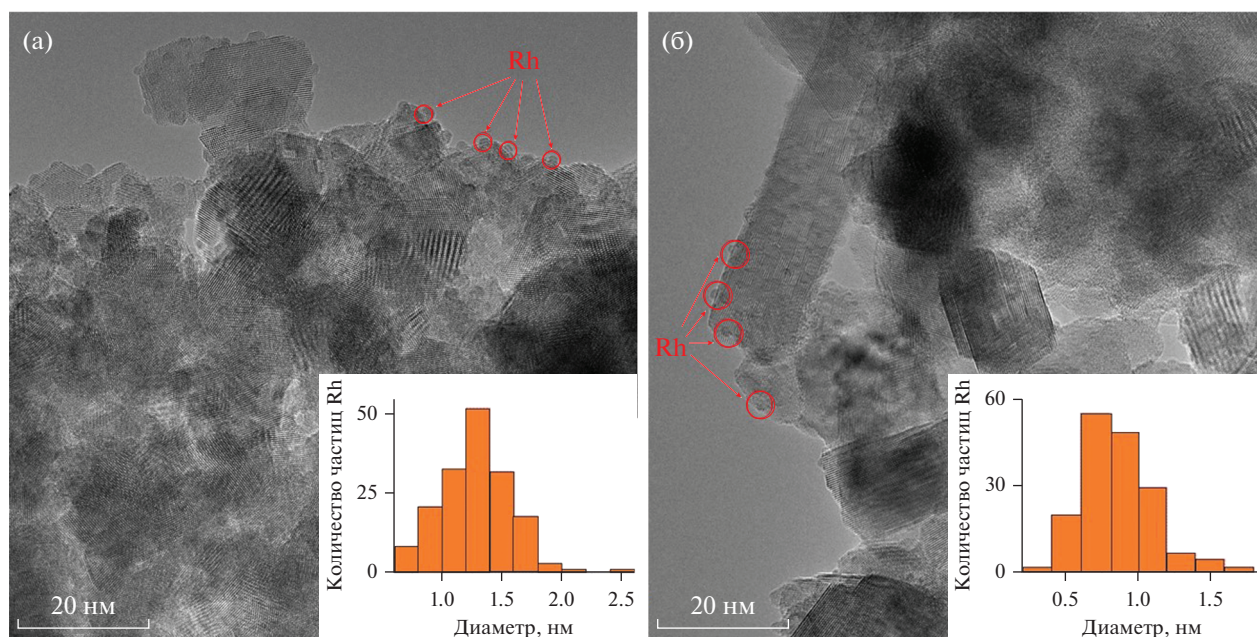


Рис. 3. ПЭМ-изображения свежеприготовленных образцов Rh/CZ/FCA (а) и Rh/CZ/FCA-mod (б).

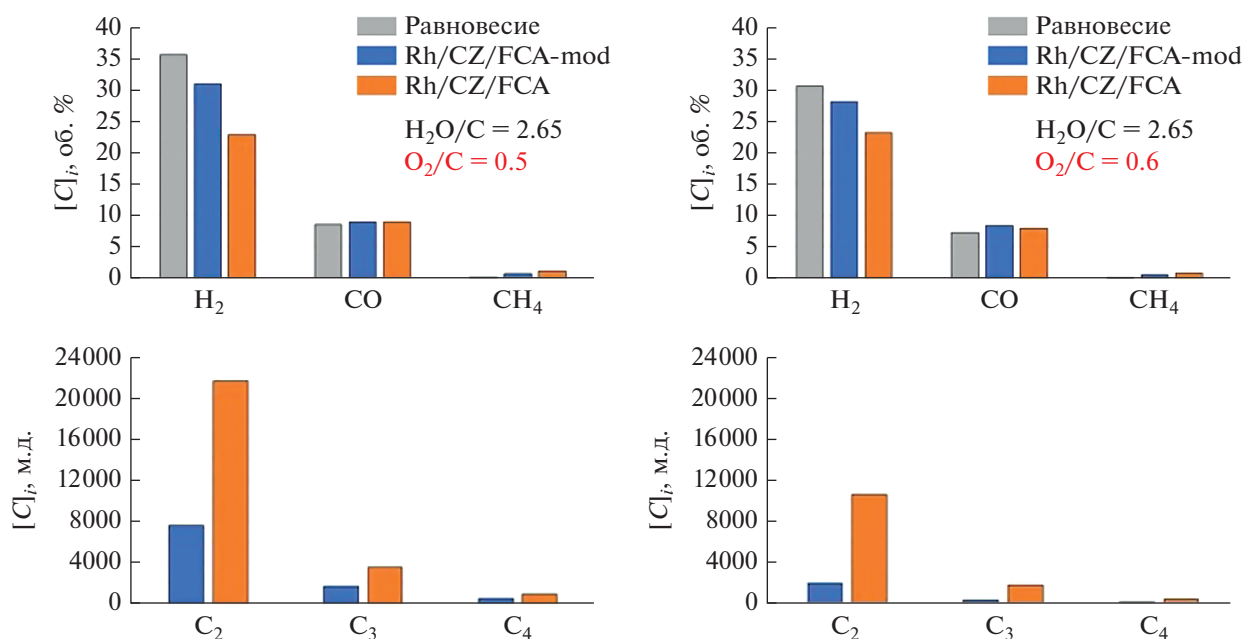


Рис. 4. Сравнение активности катализаторов Rh/CZ/FCA и Rh/CZ/FCA-mod в автотермическом риформинге модельной смеси.

углеводородов, входящих в состав дизельного топлива. Кроме этого, в нем содержатся небольшие количества полиароматических соединений (<1 вес. %), конверсия которых протекает достаточно медленно [19]. Вероятно, их наличие в реакционной смеси также способствует формированию углерода на поверхности катализатора.

По результатам проведения ТПО катализатора после 10 ч в потоке скорость образования углерода на поверхности катализатора составила $8.6 \text{ мг}_{\text{сажи}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Визуально было выявлено, что сажа преимущественно образуется в лобовой части катализатора. Возможно, это также обусловлено протеканием гомогенных процессов

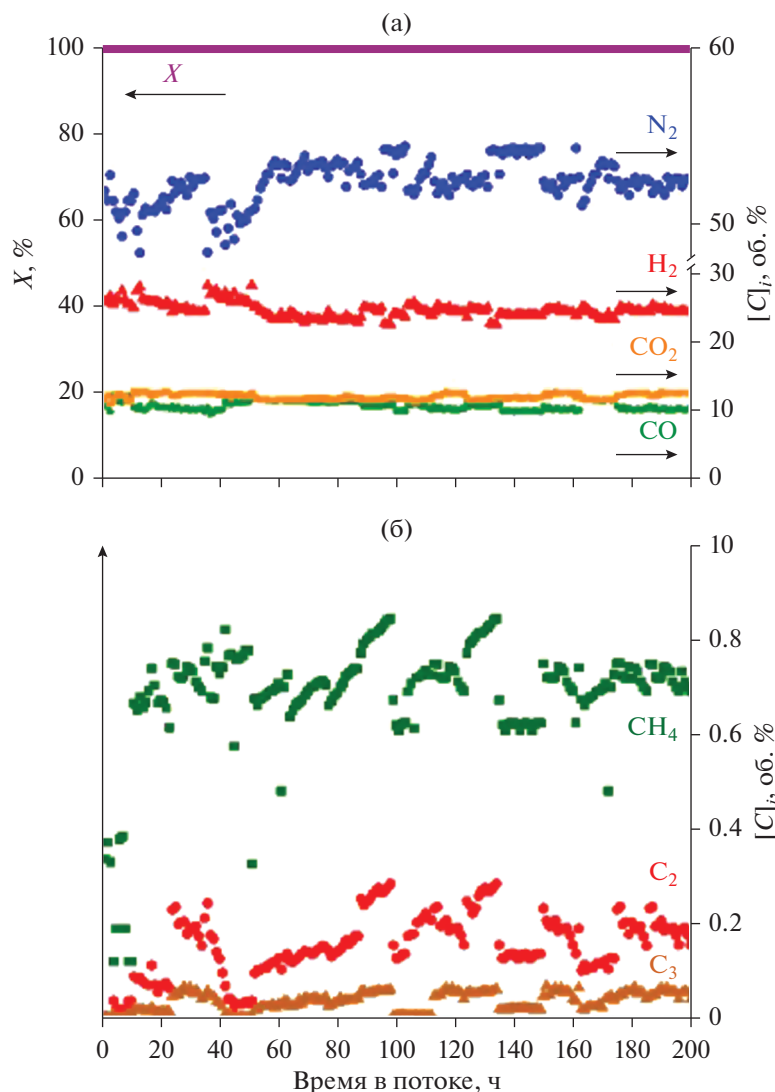


Рис. 5. Автотермический риформинг дизельного топлива на катализаторе Rh/CZ/FCA-mod: конверсия дизельного топлива X и концентрации H_2 , N_2 , CO , CO_2 в пересчете на сухой газ (а); концентрации CH_4 и углеводородов C_2 , C_3 (б).

крекинга и пиролиза в зоне смешения реагентов, расположенной перед катализатором. В связи с этим необходимы дальнейшие исследования, направленные на снижение влияния этих побочных процессов.

После проведения ресурсных испытаний катализатор Rh/CZ/FCA-mod был исследован методом ПЭМ и СЭМ, результаты были частично сопоставлены с полученными в работе [14]. На рис. 6 представлены СЭМ-микрофотографии катализаторов Rh/CZ/FCA (рис. 6а, 6б) [14] и Rh/CZ/FCA-mod (рис. 6в, 6г). В обоих случаях повреждение каталитического покрытия не выявлено. Наблюдается изменение морфологии поверхности катализатора при модификации методики нанесения. Из сравнения рис. 6б и 6г видно, что в случае Rh/CZ/FCA-mod носитель $Se_{0,75}Zr_{0,25}O_2$

обволакивает игольчатые кристаллы Al_2O_3 , образуя объемное покрытие, скрывающее острые грани кристаллов. 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 пуск/останов не произошло.

По данным ПЭМ после длительной работы частицы носителя $Se_xZr_{1-x}O_2$ укрупнились и стали более окристаллизованными (рис. 7). Размер частиц Rh определить не удалось. Однако карта распределения родия в образце показывает, что он достаточно равномерно распределен по частицам носителя. Кроме того, было обнаружено накопление в образце остаточной серы из серосодержащих соединений дизельного топлива.

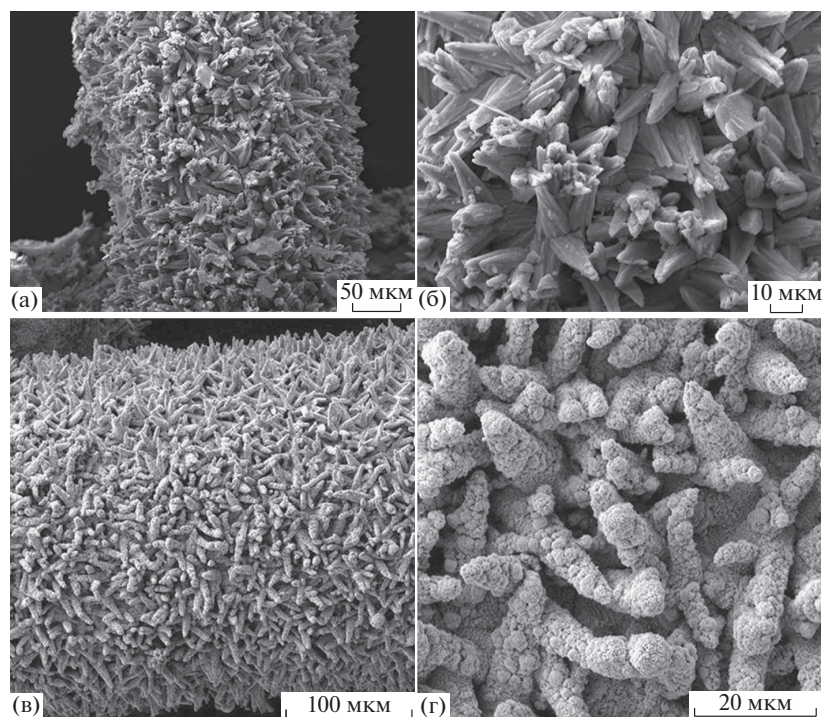


Рис. 6. СЭМ-изображения катализаторов Rh/CZ/FCA (а, б) и Rh/CZ/FCA-mod (в, г) после реакции.

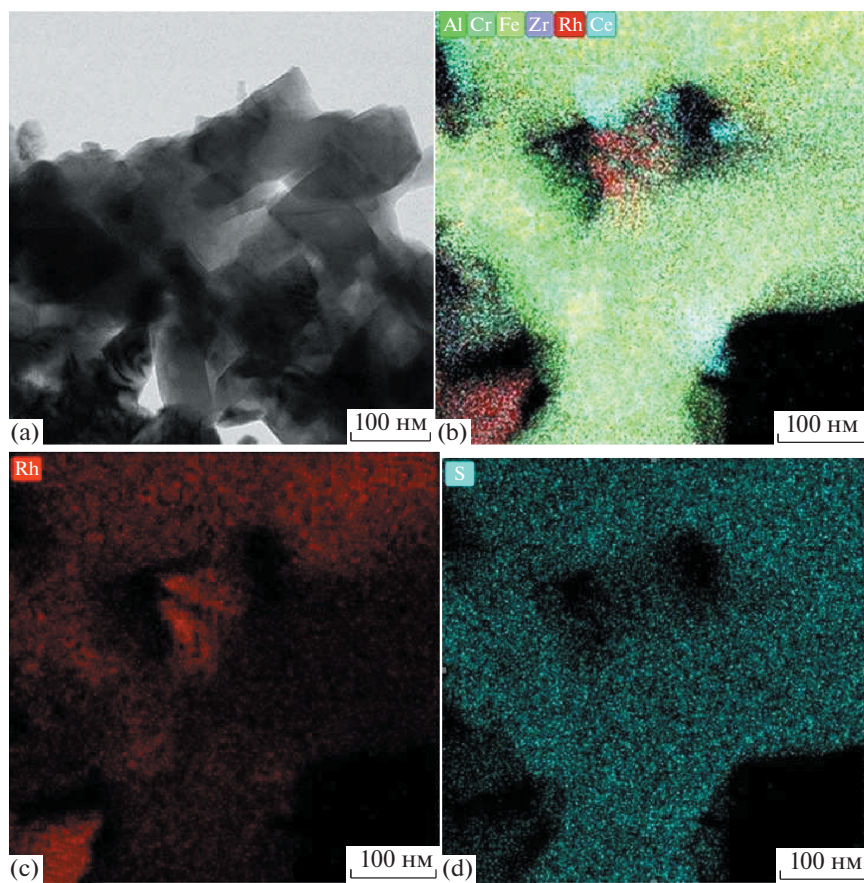


Рис. 7. ПЭМ-изображение образца Rh/CZ/FCA-mod после ресурсных испытаний (а); элементное картирование (б–г).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе был получен и исследован структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ. 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 дало возможность повысить активность Rh-содержащего катализатора в реакции автотермической конверсии модельной углеводородной смеси и снизить образование побочных продуктов.

В ходе ресурсных испытаний модифицированного $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}/\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализатора в реакции автотермической конверсии коммерческого дизельного топлива достигалась полная конверсия жидких углеводородов. При этом было зафиксировано образование сажи, преимущественно в лобовой части катализатора. Наиболее вероятно, это вызвано протеканием побочных гомогенных процессов крекинга и пиролиза в зоне смешения реагентов. Скорость образования углерода на поверхности катализатора составила $8.6 \text{ мг}_{\text{сажи}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$. Тем не менее, каталитическое покрытие на было подвержено деградации, а образовавшиеся углеродные отложения можно удалять окислительной обработкой на воздухе при 600°C . Из полученных в ходе ресурсных испытаний результатов можно заключить, что модифицированный Rh-содержащий катализатор демонстрировал стабильную работу и обеспечивал производительность по синтез-газу $\sim 8 \text{ м}^3 \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00257, <https://rscf.ru/project/19-19-00257>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадмаев С.Д., Беляев В.Д., Собянин В.А. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 3. С. 394.
2. Горлова А.М., Симонов П.А., Стонкус О.А., Пахарукова В.П., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 773.
3. Юсенко М.В., Беляев В.Д., Демин А.К., Бронин Д.И., Саланов А.Н., Собянин В.А., Снытников П.В., Потемкин Д.И. // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 1. С. 138.
4. Shigarov A.B., Kireenkov V.V., Kuzmin V.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A. // Catal. Today. 2009. V. 144. № 3–4. P. 341.
5. Alvarez-Galvan M.C., Navarro R.M., Rosa F., Briceño Y., Gordillo Alvarez F., Fierro J.L.G. // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. № 2. P. 652–663.
6. Bae J., Lee S., Kim S., Oh J., Choi S., Bae M., Kang I., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 44. P. 19990.
7. Bae M., Cheon H., Oh J., Kim D., Bae J., Katikaneni S.P. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 52. P. 26575.
8. Ju D.G., Jo S.B., Ha D.S., Kim T.Y., Jung S.Y., Chae H.J., Lee S.C., Kim J.C. // Catalysts. 2019. V. 9. № 7. P. 573.
9. Karatzas X., Jansson K., Dawody J., Lanza R., Pettersson L.J. // Appl. Catal. B: Env. 2011. V. 101. № 3–4. P. 226.
10. Karatzas X., Dawody J., Grant A., Svensson E.E., Pettersson L.J. // Catal. Today. 2011. P. 515.
11. Kim D., Choi S., Jeong S., Bae M., Katikaneni S.P., Bae J., Heo S., Lee J.H. // Chem. Eng. J. 2021. V. 424. P. 130564.
12. Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschauer A., Peters R. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 11. P. 137.
13. Rogozhnikov V.N., Kuzin N.A., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Shoynkhorova, T.B., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 511.
14. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Ruban, N.V., Shilov V.A., Salanov A.N., Kulikov A.V., Simonov P.A., Gerasimov E.Y., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Mater. Lett. 2019. V. 257. P. 126715.
15. Samsun R.C., Prawitz M., Tschauer A., Meißner J., Pasel J., Peters R. // Appl. Energy. 2020. V. 279. P. 115882.
16. Shekhawat D., Gardner T.H., Berry D.A., Salazar M., Haynes D.J., Spivey J.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 311. № 1–2. P. 8.
17. 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. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35866.
18. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 379. P. 42.
19. Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Shashkov M.V., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2022. V. 47. № 21. P. 11316.
20. Younis M.N., Malaibari Z.O., Ahmad W., Ahmed S. // Energy and Fuels. 2018. V. 32. № 6. P. 7054.
21. Zazhigalov S.V., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V., Potemkin D.I., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Zagoruiko A.N., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2020. V. 150. P. 107876.
22. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Catal. Today. 2021. V. 378. P. 240.

23. Zazhigalov S.V., Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Sobyenin V.A., Zagoruiko A.N., Snytnikov P.V. // Chem. Eng. J. 2022. V. 442. P. 136160.
24. Симонов П.А., Шойнхорова Т.Б., Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д. Патент RU 2653360 С1, 2017.
25. Porsin A.V., Kulikov A.V., Rogozhnikov V.N., Serkova A.N., Salanov A.N., Shefer K.I. // Catal. Today. 2016. V. 273. P. 213.
26. Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Pakharukova V.P., Belyaev V.D., Nedolivko V.V., Glotov A.P., Sobyenin V.A., Snytnikov P.V. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 46. № 72. P. 35853.
27. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyenin V.A. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 237. 1.

Synthesis and Study of Catalytic Properties of Rh-Containing Structured Catalyst for Diesel Fuel Conversion into Synthesis Gas

V. A. Shilov^{1, 2, *}, V. N. Rogozhnikov¹, D. I. Potemkin^{1, 2}, and P. V. Snytnikov¹

¹ Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science, Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

² Novosibirsk State University, Pirogova, 2, Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: sva@catalysis.ru

In this work, we improved the technique for depositing the active oxide $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-\delta}$ on a structured FeCrAl alloy substrate. The essence of the method is the coprecipitation of cerium and zirconium oxides on a FeCrAl grid from an aqueous solution of their nitrates $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and $ZrO_2(NO_3)_2 \cdot 7-8H_2O$ during homogeneous hydrolysis with ammonia. It was shown by XRD analysis that in the sample obtained by coprecipitation, more cerium-zirconium oxide phase is formed, moreover, it is more dispersed than obtained by impregnation technique. This method contributes to the formation of a coating with a larger specific surface area. The developed catalyst has a high activity under the conditions of autothermal reforming of diesel fuel. In the course of life tests for 200 h, it was found that the carbonization of the catalyst at a rate of $8.6 \text{ mg}_c \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$, as well as the accumulation of sulfur, did not affect the productivity of the catalyst with respect to synthesis gas, which was $\sim 8 \text{ m}^3 \text{ L}_{cat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

Keywords: diesel fuel, structured catalyst, autothermal reforming, synthesis gas, fuel cell, hydrogen