

УДК 544.47

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl ПОСЛЕ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

© 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 24.10.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Проведено исследование сажеобразования на поверхности структурированного катализатора Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl в ходе автотермического риформинга дизельного топлива в синтез-газ. Методом СЭМ на поверхности катализатора обнаружено формирование частиц волокнистого углерода размером 5–50 мкм. Установлено, что процесс зауглероживания происходит на поверхности каталитического покрытия и не вызывает его отслоения и повреждения, а расположение углеродных отложений не препятствует их окислению во время регенерации с использованием кислорода воздуха или водяного пара. Показано, что реакция окисления сажи кислородом начинает активно протекать при температуре 450°C, большая часть углерода окисляется еще до выхода печи реактора на рабочую температуру автотермического риформинга дизельного топлива (750°C). Водяной пар также способен окислять образующиеся углеродные отложения, но с меньшей эффективностью, чем кислород. Процесс регенерации паром активно протекает при температуре 750°C, что указывает на возможность саморегенерации катализатора в автотермическом риформинге дизельного топлива, где вода подается в избытке.

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

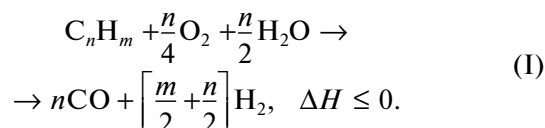
DOI: 10.31857/S0453881123020077, EDN: GNRHLT

ВВЕДЕНИЕ

Последние годы все бóльшую популярность набирают энергоустановки на основе топливных элементов, работающие на водородсодержащем газе [1–3]. Но, несмотря на достигнутые успехи, одним из основных сдерживающих факторов их применения является отсутствие достаточно развитой инфраструктуры – хранилищ водорода и заправочных станций. Очевидно, что для стимулирования массового использования топливных элементов она должна уже существовать, также как и должна быть отлажена логистика. На сегодняшний же день даже в наиболее технологически развитых странах водородных заправок на порядок меньше, чем углеводородных автозаправочных станций. В этой связи логичным и обоснованным представляется подход, когда на начальном “переходном” этапе получение водорода

осуществляется из привычных обычному потребителю моторных топлив, например, дизельного, непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе (ЭХГ) [4]. Дизельное топливо (ДТ) является удобным носителем водорода – по сравнению с другими альтернативными носителями на единицу объема ДТ приходится наибольшее количество водорода, а его длительное хранение осуществляется при температуре и давлении окружающей среды. Работающие на дизельном топливе ЭХГ могут быть использованы в качестве стационарного, резервного или вспомогательного источника электроэнергии.

В большинстве исследований было показано, что наиболее оптимальный способ получения синтез-газа из дизельного топлива – автотермический риформинг (АТР) [4–25]:



Сокращения и обозначения: ТПО – термопрограммированное окисление; ЭХГ – электрохимический генератор; АТР – автотермический риформинг; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; ДТ – дизельное топливо.

Таблица 1. Условия проведения процессов АТР ДТ и регенерации катализатора Rh/CZ/FCA

Процесс	Подача реагентов							GHSV, ч ⁻¹	T, °C
	Топливо, г/ч	H ₂ O,		Воздух, л/ч	Кислород		Аргон, л/ч		
		г/ч	моль/ч		л/ч	моль/ч			
АТР ДТ	37.7	127	7.06	127	–	–	–	20000	750
Регенерация кислородом	–	–	–	–	0.3	0.013	1.2	–	350–750
Регенерация водой	–	3	0.17	–	–	–	1.2		

Прочерки означают, что в процессе соответствующие реагенты не участвуют.

Трудности с созданием эффективного катализатора конверсии дизельного топлива в синтез-газ, пригодный по составу для питания твердооксидных топливных элементов, связаны с присутствием в моторных топливах ароматических соединений, зачастую содержащих серу и обладающих низкой активностью в АТР. Наличие в дизельном топливе ди- и полиароматических соединений, конверсия которых вызывает наибольшие затруднения [8, 16, 19], приводит к зауглероживанию катализатора и ухудшению его каталитических свойств: происходит снижение активности и селективности в ходе реакции. Такая дезактивация может быть обратимой (фазовый переход активного компонента или закоксовывание) или иметь необратимый характер (спекание, отравление, термическое или химическое разложение). В случае обратимой дезактивации возможно частично или полностью регенерировать катализатор, что увеличивает срок его использования. Так как наиболее частая причина снижения активности – зауглероживание, то регенерацию катализаторов обычно проводят кислородом воздуха при температуре не выше рабочей, чтобы избежать спекания активного компонента [26].

Ранее нами был разработан структурированный Rh-содержащий катализатор конверсии дизельного топлива в синтез-газ [13, 14, 27], который был исследован в процессах превращения модельного и коммерческого жидкого углеводородного топлива [17–19]. В ходе ресурсных испытаний в автотермическом риформинге дизельного топлива было установлено, что катализатор постепенно подвергается зауглероживанию, обусловленному присутствием ди- и полиароматических углеводородов в ДТ [28]. Целью настоящей работы является более детальное исследование процесса образования сажи на поверхности катализатора, ее удаления, а также возможности саморегенерации катализатора в ходе автотермического риформинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения протекания процессов зауглероживания и преимущественной локализации углеро-

да в структуре катализатора был проведен цикл экспериментов с образцом состава (вес. %) 0.24 Rh/6 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/4 θ-Al₂O₃/FeCrAl (Rh/CZ/FCA). Катализатор был приготовлен в соответствии с разработанной методикой [24, 25, 27, 28] в форме цилиндрического блока диаметром 17 мм, длиной 50 мм и массой 10.8 г, изготовленного из фехральной сетки (X23Ю5Т, размер ячейки – 0.5 мм, диаметр проволоки – 0.25 мм, производитель – ООО “НПО Союзнихром”, Россия).

Автотермический риформинг дизельного топлива зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего ГОСТ 32511-2013 (стандарт EN 590:2009), осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750°C и атмосферном давлении (табл. 1) [28].

Для исследования процессов удаления углерода, образовавшегося в ходе проведения каталитических экспериментов, проводили окислительную регенерацию катализатора кислородом воздуха или водяным паром (табл. 1) 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 QMS 200 (“Stanford Research Systems” США) в режиме реального времени.

Морфологию и микроструктуру поверхности изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6460 LV (“Jeol”, Япония). Химический состав поверхности исследовали на энергодисперсионном рентгеновском микроанализаторе INCA Energy-350 (“Oxford Instruments”, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как автотермический риформинг дизельного топлива осуществляли при температуре 750°C [28] с использованием водяного пара и кислорода воздуха, то для окислительной регенерации катализатора было целесообразно применять один из этих реагентов. Для изучения процессов удаления углеродных отложений предварительно про-

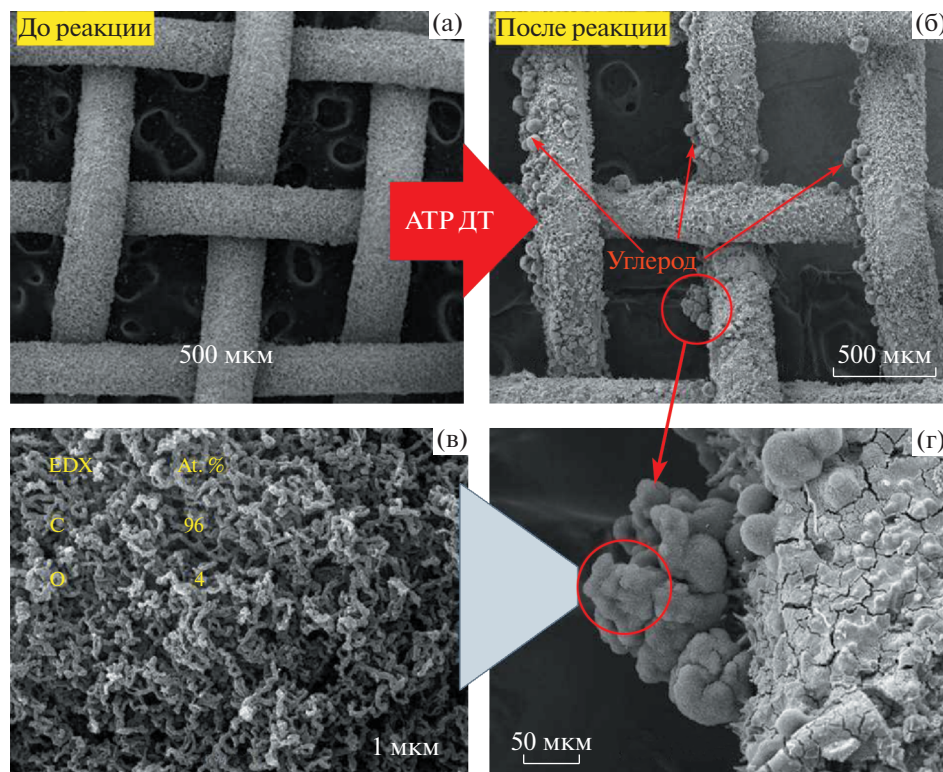


Рис. 1. СЭМ-изображения катализатора до (а) и после (б, в, г) автотермического риформинга дизельного топлива.

водили АТР ДТ при соотношении $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 2.7$ и $\text{O}_2/\text{C} = 0.4$ (табл. 1), что способствовало ускоренному зауглероживанию катализатора. Методом ТПО было показано, что после 10 ч в потоке средняя скорость образования углерода на поверхности катализатора Rh/CZ/FCA составила $23.5 \text{ мг}_{\text{сажи}} \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

После АТР дизельного топлива каталитический блок был извлечен из реактора без регенерации и изучен методом СЭМ с энергодисперсионным рентгеновским анализом. Автотермический риформинг объединяет экзотермические реакции полного окисления и эндотермический паровой риформинг. 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 [17]. Для СЭМ-исследований были выбраны образцы передней и концевой части каталитического блока, использовавшегося в процессах каталитического риформинга.

Изображения СЭМ, полученные для свежеприготовленного и использованного каталитического блока, показали, что каталитическое покрытие не повреждается в ходе автотермического риформинга дизельного топлива (рис. 1а, 1б), покрытие Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃ остается плотным и однородным как в передней, так и в концевой части блока. Это имеет особенное значение для

передней части каталитического блока, где происходят высоко экзотермические реакции полного окисления углеводородов, поскольку эта часть подвергается быстрым изменениям температуры во время процедур запуска и останова реактора.

На поверхностях как передней, так и концевой частей каталитического блока наблюдается появление “наростов” размером 5–50 мкм. Согласно данным энергодисперсионного микроанализа эти образования сформировались из углеродных нановолокон (рис. 1в, 1г). Стоит отметить, что процесс коксообразования идет на внешней поверхности каталитического покрытия и не вызывает его отслоения или значительного повреждения. Расположение углеродных отложений на поверхности катализатора упрощает процесс их окисления и удаления в процессе регенерации.

Из рис. 2 видно, что реакция окисления углерода кислородом начинает активно протекать уже при температуре 450°C, окисление сопровождается выделением CO₂ по реакции (II). Значительная часть углерода окисляется еще до выхода печи реактора на рабочую температуру АТР ДТ (750°C). После регенерации активность катализатора возвращается на начальный уровень, при этом с помощью сканирующего электронного микроскопа было показано, что видимые следы разрушения каталитического покрытия отсутствуют [28].



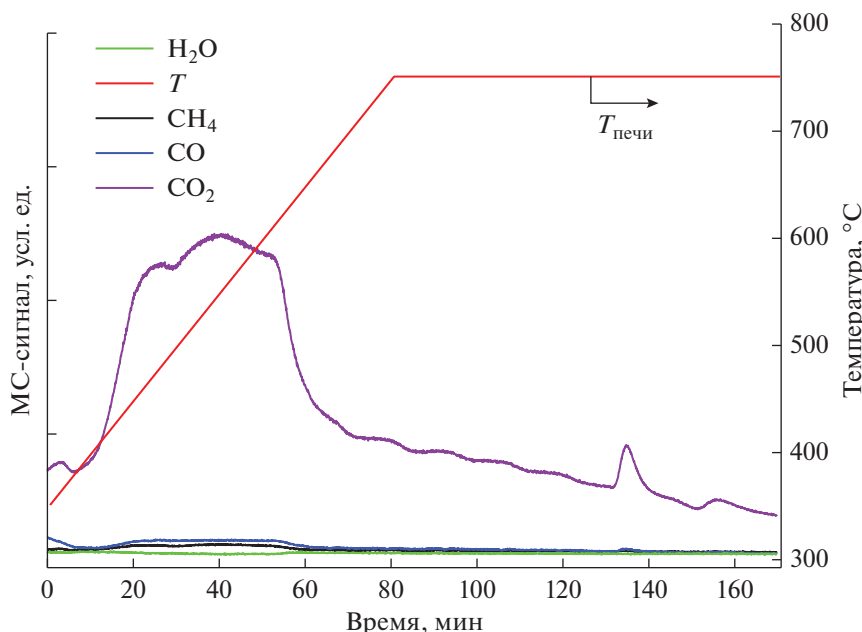
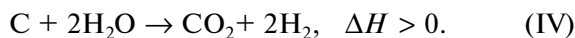
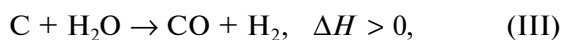


Рис. 2. Регенерация катализатора Rh/CZ/FCA кислородом.

Автотермический риформинг 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 [17]. Поэтому целесообразно было выяснить возможность саморегенерации катализатора водяным паром в ходе протекания АТР ДТ. Из рис. 3 видно, что реакция окисления образовавшегося углерода активно начинает протекать при температуре выше $550^\circ C$. При контакте перегретого водяного пара с углеродом на поверхности катализатора идут реакции (III), (IV) с образованием водорода, углекислого газа и монооксида углерода:

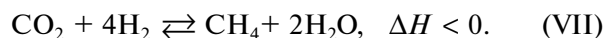
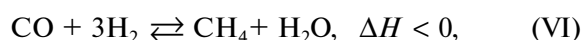


Высокая интенсивность сигнала H_2 по сравнению с сигналами остальных продуктов реакции окисления углерода водяным паром связана с высокой чувствительностью прибора к водороду. Следы углерода наблюдаются и после 2 ч окислительной регенерации катализатора водой при температуре печи реактора $750^\circ C$.

Вероятно, водород образуется не только в ходе реакции окисления волокнистого углерода (whisker carbon), но и при паровой конверсии сажи полимерной природы (gum carbon), содержащей в своем составе водород.

Водород, выделяющийся в реакциях (III), (IV), участвует в образовании метана (реакции (V)–(VII)),

наличие которого также наблюдали на выходе из реактора:



Стоит отметить, что водяного пара в мольном соотношении подавали в ~ 13 раз больше, чем кислорода (табл. 1). Судя по динамике падения интенсивности сигнала CO_2 , удаление углеродных отложений кислородом практически завершается после 170 мин проведения процесса. В случае же регенерации водяным паром даже после 200 мин наблюдается ее активное протекание, поскольку не отмечается существенного снижения интенсивности сигналов CO , CO_2 и H_2 . В нашей предыдущей работе было продемонстрировано, что регенерация кислородом воздуха способствует полному удалению углерода с поверхности, не вызывая разрушения его микроструктуры [28].

Исследования показали, что окисление углерода, образовавшегося в ходе АТР дизельного топлива, кислородом воздуха — наиболее эффективный способ регенерации катализатора. Скорость окисления углеродных отложений водяным паром при температурах АТР 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 углеорообразования не будет превышать скорость окисления углеродных отложений водяным па-

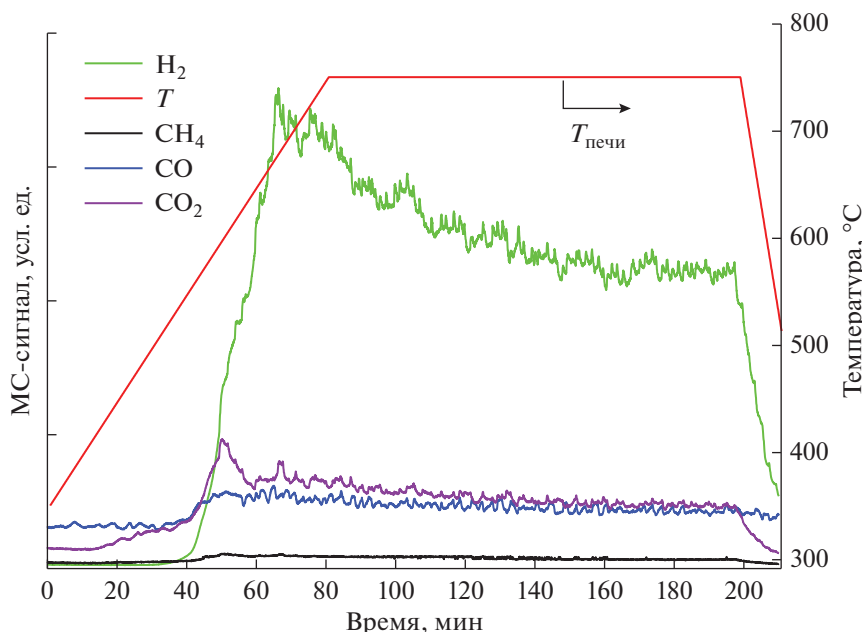


Рис. 3. Регенерация катализатора Rh/CZ/FCA водяным паром

ром. 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 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе проведено исследование дезактивации структурированного Rh-содержащего катализатора в ходе автотермического риформинга дизельного топлива. Установлено, что нановолокнистые углеродные отложения размером 5–50 мкм образуются на поверхности как передней, так и концевой частей каталитического блока и не вызывают отслоения и повреждения активного компонента. Расположение углеродных отложений на внешней поверхности каталитического покрытия упрощает процесс регенерации катализатора.

Из двух изученных процессов удаления сажи с поверхности катализатора (кислородом и водяным паром) наиболее эффективным способом регенерации является окисление углерода кислородом. Водяной пар также вступает в реакцию с углеродом с выделением H_2 , CO , CO_2 и CH_4 . Так как в условиях автотермического риформинга дизельного топлива вода подается в избытке, существует принципиальная возможность создания реакционных условий, позволяющих катализатору

саморегенерироваться непосредственно в ходе протекания процесса АТР ДТ.

В результате выполненной работы показано, что приготовленный каталитический блок стабилен и регенерируется в условиях автотермического риформинга дизельного топлива, нарушения морфологии и деградация микроструктуры не наблюдаются ни в лобовой части, ни на выходе из блока [28].

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. С. 394.
2. Горлова А.М., Симонов П.А., Стожков 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.
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., Tschaunder 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., Shoykhorova T.B., Simonov P.A., Shilov V.A., Ruban N.V., Kulikov A.V., Sobyandin 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., Sobyandin V.A., Snytnikov P.V. // Mater. Lett. 2019. V. 257. P. 126715.
15. Samsun R.C., Prawitz M., Tschaunder 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., Sobyandin 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., Sobyandin 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., Sobyandin 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., Sobyandin 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., Sobyandin 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., Sobyandin 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. Reshetnikov S.I., Petrov R.V., Zazhigalov S.V., Zagoruiko A.N. // Chem. Eng. J. 2020. V. 380. P. 122374.
27. Shoykhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Belyaev V.D., Ishchenko A.V., Svintsitskiy D.A., Sobyandin V.A. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 237. P. 237.
28. Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В. // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. (в печати).

Study of Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl Catalyst Regeneration after Diesel Fuel Autothermal Reforming

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. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia

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

*e-mail: sva@catalysis.ru

A study of soot (coke) formation on the surface of a structured Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂/Al₂O₃/FeCrAl catalyst during autothermal reforming of diesel fuel into synthesis gas was performed. The SEM studies revealed the formation of fibrous carbon particles of 5–50 μm in size on the catalyst surface. It was found that the process of coke formation occurs on the catalytic coating surface, causes no exfoliation and/or damage of the catalytic layer, and the carbon deposits are readily oxidized during catalyst regeneration by oxygen or water vapor. Intensive oxidation of soot with oxygen begins at a temperature of 450°C; a major part of carbon deposits is oxidized even before the reactor furnace reaches the operating temperature of diesel fuel autothermal reforming (750°C). Water vapor oxidizes carbon deposits as well, but less efficiently than oxygen. The catalyst regeneration with water vapor proceeds actively at a temperature of 750°C that proves the possibility of catalyst self-regeneration in the process of diesel fuel autothermal reforming, which is performed with water excess.

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