

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 544.4, 66-9

ДИЗАЙН КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА

© 2020 г. Д. И. Потемкин^{1,2,3,*}, П. В. Снытников^{1,2}, С. Д. Бадмаев^{1,2}, С. И. Усков^{1,2},
А. М. Горлова^{1,2}, В. Н. Рогожников^{1,4}, А. А. Печенкин^{1,4}, А. В. Куликов¹, В. А. Шилов^{1,2},
Н. В. Рубан^{1,2}, В. Д. Беляев^{1,2}, В. А. Собянин¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

⁴ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия

*E-mail: potema@catalysis.ru

Поступила в редакцию 03.06.2020 г.

После доработки 14.08.2020 г.

Принята к публикации 14.08.2020 г.

Процессы получения водорода из различных видов ископаемых и возобновляемых топлив являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов, которые бы совмещали в себе высокие активность, теплопроводность, коррозионную и термическую стойкость. Изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов получения водорода, которая заключается в использовании композитных катализаторов типа “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка” и описан подход для их направленного синтеза. Структурированная металлическая подложка обеспечивает эффективный отвод/подвод тепла для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками и облегчает масштабный переход. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую и коррозионную устойчивость и высокую удельную поверхность каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно оксиды церия-циркония) повышает устойчивость к зауглероживанию за счет кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул-субстратов. В качестве теплопроводящей подложки использованы фехралевые (FeCrAl) сетки, сформованные в цилиндрические блоки заданных размеров. Путем контролируемого отжига с формированием микронного слоя α -Al₂O₃ и последующего нанесения слоя η -Al₂O₃ по методу Байера (через гидроксид алюминия) на поверхность фехрала нанесен структурный слой η -Al₂O₃ с “дышащей” игольчатой морфологией, на который далее методами пропитки и/или осаждения был нанесен каталитически активный компонент. Эффективность предложенной стратегии показана на примере катализаторов Rh/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2- δ} - η -Al₂O₃/FeCrAl три-реформинга метана и Cu–CeO_{2- δ} / η -Al₂O₃/FeCrAl-катализаторов паровой конверсии диметоксиметана.

DOI: 10.1134/S1992722320030103

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на рост производства и потребления энергии за счет возобновляемых ресурсов (солнечно-ветровой энергетики, использование биомассы), активному распространению и внедрению различных соответствующих устройств генерации и аккумулирования энергии прогнозируется, что еще на многие десятилетия ископаемые ресурсы (в первую очередь нефть и природный газ) будут составлять основу мирового энергопотребления. Увеличение эффективности использова-

ния углеводородного сырья при улучшении эксплуатационных характеристик (немаловажный фактор для конечного потребителя) связывается с применением топливных элементов (ТЭ) и технологий хранения водорода для нужд распределенной энергетики [1, 2]. Поэтому ТЭ, которые позволяют с высоким КПД преобразовывать энергию химических связей в электрическую даже для компактных и мобильных систем, являются одной из наиболее динамично развивающихся отраслей энергетики.

В большинстве научно-исследовательских работ, выполненных за последние 20–25 лет, ожидалось, что на момент начала массового использования ТЭ инфраструктура по снабжению топливом (водородом) в основном будет создана, отлажена логистика: будет доступно достаточное количество водородных заправок, решены проблемы по длительному хранению необходимых (с точки зрения конечного потребителя) количеств водорода. Но эти прогнозы, к сожалению, оказались чрезмерно оптимистичными. Использование имеющейся и активно развиваемой инфраструктуры транспортировки и потребления природного газа на данный момент оказывается недостаточно для удовлетворения нужд массового потребления.

Именно поэтому интерес к использованию основных логистических топлив с высокой энергетической плотностью, удобных для хранения и транспортировки (бензин, пропан-бутан, авиационный керосин и дизельное топливо), проявляют все мировые научно-исследовательские центры, занимающиеся разработкой энергоустановок на основе ТЭ. Более того, по сравнению с другими доступными на сегодняшний день технологиями хранения водорода у органических топлив на единицу объема содержится наибольшее количество водорода [3]. Поэтому для ТЭ актуально использование жидких или легко сжижаемых органических топлив с высокой энергетической плотностью. Прямое окисление таких топлив в анодном пространстве ТЭ способствует зауглероживанию электрода, что ведет к выходу ТЭ из строя. Чтобы этого избежать, топливо сначала подвергают конверсии в водородсодержащий газ, который далее окисляется в ТЭ [4]. В зависимости от назначения, типа ТЭ, выбранной общей схемы преобразования топлива и интеграции между частями энергоустановки получение водородсодержащего газа проводят путем паровой конверсии (ПК), автотермического реформинга (АТР), частичного окисления (ПО), углекислотной конверсии (УК) или три-реформинга (ТР), которые по сути основаны на процессе ПК нефти, применяемом с 60-х годов прошлого века в нефтехимической промышленности и в производстве аммиака с целью получения синтез-газа и водорода [5].

Процессы ПК, АТР, ПО, УК и ТР являются энергонапряженными многомаршрутными химическими реакциями, для эффективного проведения которых необходимо применение селективных и высокопроизводительных катализаторов. В работе изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов конверсии ископаемых, синтетических и возобновляемых топлив в водородсодержащие смеси для питания ТЭ, основанная на применении композитных катализаторов типа “наночастицы металлов/нано-

частицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве основы для металлического структурированного блока использовали фехрелевую сетку (FeCrAl) производства АО “НПО СОЮЗ-НИХРОМ” с параметрами ячейки 0.5×0.25 мм (проходное сечение ячейки на диаметр проволоки). Из фехрелевой сетки изготавливали структурированный блок путем скручивания в Архимедову спираль двух наложенных друг на друга лент из сетки – гофрированной и гладкой. Таким образом получили структурированный металлический блок длиной 60 мм и диаметром 18 мм. Далее на металлический структурированный блок нанесли промежуточный защитный слой η -Al₂O₃ согласно методике, описанной в [6].

При приготовлении 0.24 мас. % Rh/6 мас. % Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-6 мас. % η -Al₂O₃/FeCrAl (далее Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}- η -Al₂O₃/FeCrAl) катализатора после формирования промежуточного защитного слоя η -Al₂O₃ на структурированный блок нанесли слой Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}. В качестве предшественников церия и циркония использовали нитрат церия(III) и нитрат цирконила(IV), из которых был получен пропиточный раствор. Необходимое количество пропиточного раствора с мольным соотношением Ce : Zr = 3 : 1 использовали для пропитки металлического структурированного блока с нанесенным слоем оксида алюминия. Путем нескольких последовательных пропиток с промежуточной термической обработкой при 800°C в течение 5 мин и финальной прокалкой при 800°C в течение 30 мин был получен металлический структурированный блок Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/ η -Al₂O₃/FeCrAl. Далее на блок наносили наночастицы Rh размером 1–2 нм методом сорбционно-гидролитического осаждения [7].

Порошковый 10 мас. % CuO–5 мас. % CeO₂/Al₂O₃ (далее Cu–CeO_{2-δ}/γ-Al₂O₃) и структурированный 10 мас. % CuO–5 мас. % CeO₂/Al₂O₃ (далее Cu–CeO_{2-δ}/ η -Al₂O₃/FeCrAl) катализаторы готовили пропиткой гранул γ-Al₂O₃ (0.25–0.5 мм) и блока η -Al₂O₃/FeCrAl соответственно раствором азотнокислых солей меди и церия, взятых в заданном соотношении. Полученные образцы сушили и затем в течение 2 ч прокачивали при 400°C.

Cu–CeO_{2-δ}/γ-Al₂O₃/- и Cu–CeO_{2-δ}/ η -Al₂O₃/FeCrAl-катализаторы исследовали в реакции паровой конверсии диметоксиметана (ДММ). Эксперименты проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале

температур 150–350°C. Реактор представлял собой U-образную кварцевую трубку. После процедуры восстановления катализатора при температуре 350°C в потоке смеси 5 об. % H_2/N_2 в реактор подавали реакцию смесь состава (об. %): 10 ДММ, 45 H_2O и 45 N_2 , объемная скорость подачи реагентов в реактор составляла 20–30 л $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$ (в случае катализатора $\text{Cu}-\text{CeO}_{2-\delta}/\eta-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ скорость потока рассчитывали с учетом массы каталитического покрытия, т.е. $\text{Cu}-\text{CeO}_{2-\delta}/\eta-\text{Al}_2\text{O}_3$). Температуру измеряли термопарой, помещенной в середину слоя катализатора (блока). Состав и концентрации компонентов реакционной смеси определяли с помощью газового хроматографа “Хромос ГХ-1000” (Россия), снабженного двумя детекторами теплопроводности.

Три-реформинг метана на катализаторе $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}-\eta-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ изучали в проточном реакторе из нержавеющей стали при атмосферном давлении и температуре стенок реактора 730°C. Катализатор предварительно восстанавливали в токе 5 об. % H_2/N_2 при 600°C. После чего повышали температуру и в реактор подавали реакцию смесь состава (об. %): 24.3 CH_4 , 12.8 O_2 , 9.9 H_2O , 4.7 CO_2 , 48.3 N_2 . Объемную скорость подачи смеси варьировали в интервале 10000–40000 ч^{-1} . Температуру на входе и выходе из блока измеряли термопарами по центральной оси блока. Состав и концентрации компонентов реакционной смеси определяли с помощью газового хроматографа “Хромос ГХ-1000” (Россия), снабженного детектором теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором с метанатором. “Холостой” эксперимент, без катализатора, показал, что при используемых объем-

ных скоростях потока протекание реакции на стенках реактора не существенно и может не учитываться при анализе результатов.

Расчеты равновесного распределения продуктов реакций паровой конверсии ДММ и три-реформинга метана в приближении идеальных газов проводили в программе HSC Chemistry 7.1.

Морфологию каталитического покрытия контролировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе SM-6460 LV (JEOL Ltd., Japan). Для проведения анализов параллельно с основным блоком по аналогичной процедуре готовили небольшие фрагменты композитного катализатора на плоской сетке.

Микроструктуру покрытия в катализаторах и после реакции исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEM-2010 с разрешением 1.4 Å, снабженном спектрометром с Si(Li)-детектором (разрешение по энергиям 130 эВ) для энергодисперсионного анализа (ЭДА). Для проведения анализов материал каталитического покрытия соскабливали с FeCrAl-подложки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процессы паровой конверсии и УК углеводородов, метанола и других топлив [8, 9] являются сильно эндотермическими реакциями, требующими подвода большого количества тепла (рис. 1а). Производительность процесса зачастую ограничивается скоростью теплопередачи в крупных реакторах. Одним из эффективных подходов к увеличению производительности катализаторов паровой конверсии и УК является использование тонких каталитических покрытий (рис. 1б), нанесенных

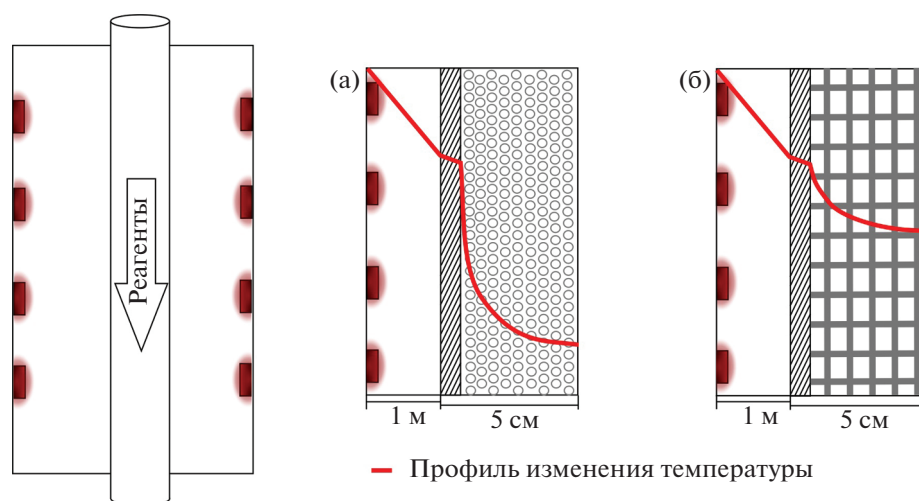


Рис. 1. Схематическое изображение радиального распределения температуры при протекании эндотермической реакции в трубчатом реакторе со слоем гранулированного катализатора (а) и структурированного катализатора, нанесенного на металло-сетчатый носитель (б).

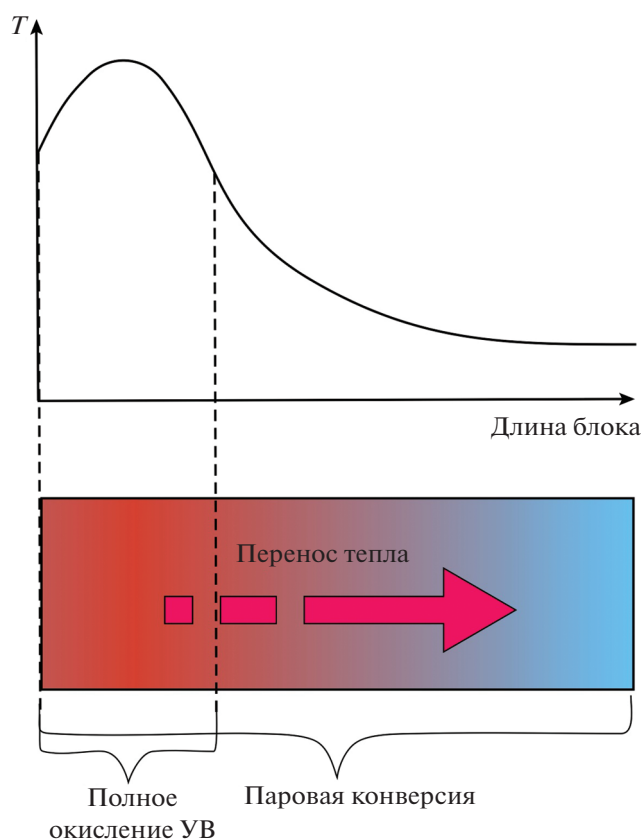


Рис. 2. Схематичное изображение аксиального профиля температуры при протекании реакций автотермического реформинга, парциального окисления и три-реформинга углеводородов.

на стенки реактора или поверхность металлических структурированных блоков, обладающих более высокой теплопроводностью по сравнению с гранулами катализатора [9].

Процессы АТР, парциального окисления и ТР характеризуются сочетанием экзо- и эндотермических реакций. Во фронтальной части реактора протекают быстрые реакции полного окисления с выделением тепла, которое далее потребляется по длине слоя катализатора при протекании эндотермических процессов паровой и углекислотной конверсии углеводородов. Поэтому при проведении процессов АТР, парциального окисления и ТР для уменьшения перегревов лобового слоя и чрезмерного охлаждения хвостовой части реактора катализатор должен обеспечивать эффективную передачу тепла между ними (рис. 2). Традиционные гранулированные керамические катализаторы обладают низкой теплопроводностью и плохо подходят для проведения этих процессов. Кроме того, для снижения перепада давления в реакторе необходимо использовать гранулы катализатора достаточно больших размеров (1 см и более), что приводит к низкому коэффициенту

использования зерна катализатора в условиях быстро протекающих реакций АТР, парциального окисления и ТР.

Для эффективного проведения таких процессов было предложено использовать композитные каталитические системы типа “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка”. Структурированная металлическая подложка, в частности из фехралевого сплава [10], обеспечивает быстрый отвод/подвод теплоты для экзо-/эндотермических реакций, обладает хорошими гидродинамическими характеристиками, позволяет изготавливать изделия различной геометрической формы и облегчает масштабирование. Структурный оксидный компонент (оксид алюминия) обеспечивает термическую устойчивость, высокую удельную поверхность и увеличивает механическую прочность для наносимого каталитического покрытия, выполняя защитную функцию для металлической подложки. Активный оксидный компонент (преимущественно использовали оксид церия, смешанные церий-циркониевые оксиды со структурой флюорита) участвует в активации молекул воды и кислорода, повышает устойчивость к зауглероживанию за счет высокой кислородной подвижности и поддерживает высокую дисперсность активного компонента за счет сильного взаимодействия металл–носитель. Наночастицы металлов размером 1–2 нм участвуют в активации молекул углеводородов.

Одним из основных затруднений при дизайне таких композитных катализаторов является отслойка каталитического покрытия при нагревании вследствие разницы коэффициентов температурного расширения металлической подложки и оксидного покрытия. Решить эту проблему удалось за счет подбора режима отжига фехралевого подложки для формирования на ее поверхности микронного слоя $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и последующего нанесения слоя $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ по методу Байера (через гидроксид алюминия) [6] с “дышащей” игольчатой морфологией (рис. 3). Далее методом многократной пропитки формировалось покрытие активного оксида, например смешанного оксида церия-циркония $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$. После чего в порах сформированного каталитического покрытия формировались наночастицы активного металла. Медь наносили методом пропитки, а платиновые металлы (Pt, Pd, Rh) — сорбционно-гидролитическим осаждением из метастабильных растворов хлоридов металлов в условиях преобладания гетерогенного зародышеобразования, что позволяло получать наночастицы платиновых металлов размером 1–2 нм (рис. 3).

Ранее было продемонстрировано [7, 11], что приготовленный по данной методике композит-

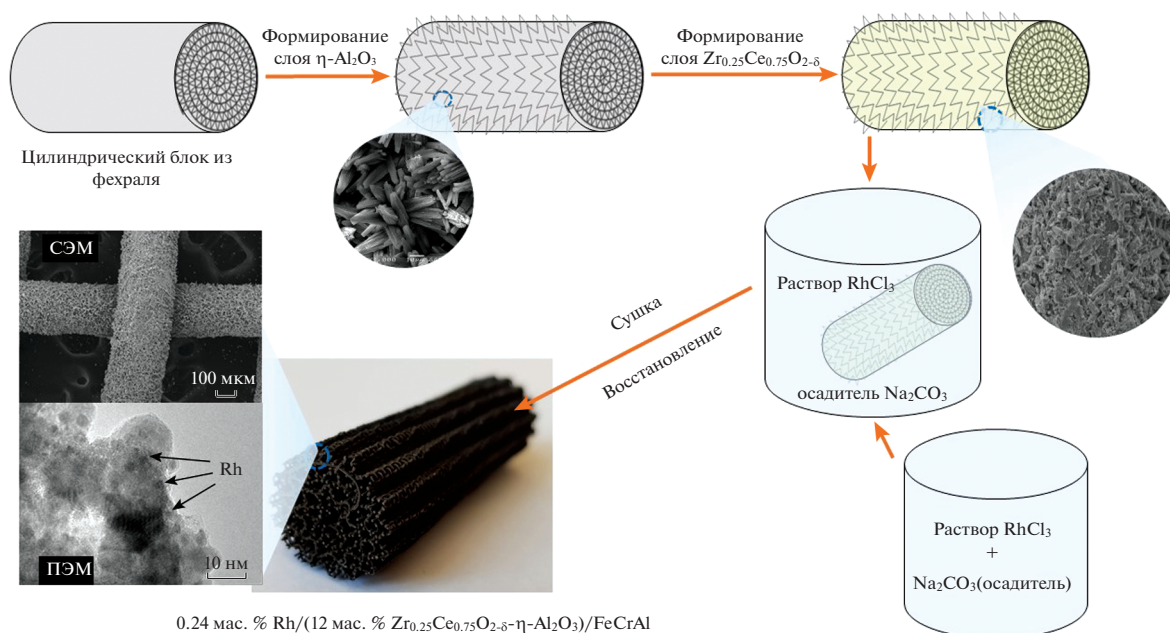


Рис. 3. Схема синтеза композитных катализаторов на примере $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ -блока и данные о морфологии и микроструктуре блока на различных стадиях синтеза.

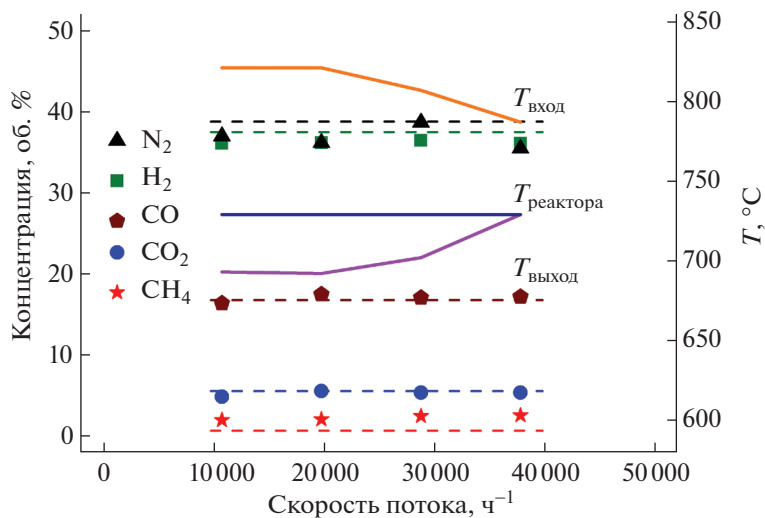


Рис. 4. Зависимости выходных концентраций H_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 и температуры на входе ($T_{\text{вход}}$) и выходе ($T_{\text{выход}}$) из каталитического блока от скорости потока реакционной смеси при три-реформинге метана на $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ -катализаторе. Также на графике обозначена температура стенок реактора ($T_{\text{реактора}}$), которая поддерживалась постоянной в ходе эксперимента. Точки – экспериментальные данные; сплошные линии – измеренные температуры; пунктирные линии – равновесные концентрации при 700°C .

ный $\text{Rh}/\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ -катализатор был высокоэффективным в автотермической конверсии дизельного топлива, проявляя высокую каталитическую активность, стабильность, низкую склонность к зауглероживанию, обладая при этом механической прочностью при термоциклировании. В настоящей работе исследованы его свойства в три-реформинге метана. Процесс ТР метана активно исследуется в по-

следнее десятилетие как метод получения синтез-газа [12], который позволяет одновременно утилизировать диоксид углерода. Основными проблемами процесса являются стабильность катализаторов в условиях высоких температур и зауглероживание катализаторов. На рис. 4 представлены зависимости выходных концентраций H_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 и температуры на входе ($T_{\text{вход}}$) и выходе ($T_{\text{выход}}$) из каталитического блока от скоро-

Таблица 1. Свойства катализаторов в паровой конверсии диметоксиметана

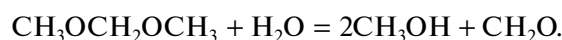
Катализатор	Поток, л г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹	T, °C	Y _{H₂} , л г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹	Селективность по C-содержащим продуктам, %			
				CO ₂	CO	ДМЭ	CH ₃ OH
Гранулированный Cu–CeO _{2-δ} /γ-Al ₂ O ₃	20	280	12	79	1.2	3.8	16
		300	15	88	4	4	4
Композитный Cu–CeO _{2-δ} /η-Al ₂ O ₃ /FeCrAl	30	275	20	88	1	0.4	10.5
		300	22	97	2.2	0.6	0.1

Примечание. Условия каталитических экспериментов: P = 1 атм; ДММ:H₂O:N₂ = 10:45:45 об. %.

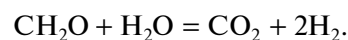
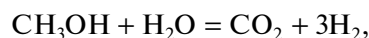
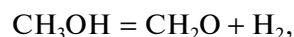
сти потока реакционной смеси при ТР метана на катализаторе Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl. Видно, что при всех потоках распределение продуктов близко к равновесному при 700°C. Температура на выходе из блока изменялась от 693 до 730°C, т.е. была близка к 700°C, что объясняет близость распределения продуктов к равновесному. Температура на входе в катализатор превышала температуру стенок реактора (730°C) и температуру выхода, что связано с протеканием экзотермической реакции полного окисления метана. Температура выхода, наоборот, не превышала температуры стенок реактора, что обусловлено протеканием эндотермических реакций паровой и углекислотной конверсии метана. При этом с увеличением скорости потока T_{вход} уменьшалась, а T_{выход} увеличивалась. Это, по-видимому, связано увеличением мощности тепловыделения на катализаторе и с растягиванием зоны, в которой протекает полное окисление метана (рис. 2), при увеличении нагрузки на катализатор, что обусловлено внешнедиффузионным лимитированием скорости окисления метана [13]. Свойства катализатора были постоянны в течение 30 ч эксперимента в ходе четырех циклов запуска/останова. Масса блока в ходе эксперимента не изменилась, повреждений (отслойки) каталитического покрытия зарегистрировано не было. Таким образом, катализатор Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl показал стабильную работу в условиях ТР метана и обеспечивал при нормальных условиях производительность по синтез-газу (H₂ + CO) 28 м³ л_{кат}⁻¹ ч⁻¹.

Метанол, диметилловый эфир и ДММ являются перспективными синтетическими топливами для получения водорода [14, 15]. В настоящей работе исследовали ПК диметоксиметана на катализаторе Cu–CeO_{2-δ}/η-Al₂O₃/FeCrAl. Поскольку паровая конверсия ДММ является высокоэндотермической реакцией, использование традиционных гранулированных катализаторов может вызывать образование градиента температуры вдоль оси реактора, что приводит к снижению эффективности катализатора. Чтобы решить эту проблему, использовали композитный катализа-

тор, нанесенный на FeCrAl-сетку. При этом за счет сниженного по сравнению с катализатором Rh/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}-η-Al₂O₃/FeCrAl количества нанесенного CeO₂ слой η-Al₂O₃ выполнял не только роль структурного компонента, но и выступал в качестве активного компонента катализатора: кислотные центры на поверхности оксида алюминия были активны в реакции гидролиза ДММ [16, 17]:



Поверхность наночастиц металлической меди выступала в качестве активных центров для протекания реакций дегидрирования и ПК метанола и формальдегида:



Роль оксида церия заключалась в стабилизации частиц меди в высокодисперсном состоянии. В табл. 1 представлены данные о каталитических свойствах композитного Cu–CeO_{2-δ}/η-Al₂O₃/FeCrAl-катализатора и гранулированного катализатора Cu–CeO₂/γ-Al₂O₃. Отметим, что для обоих катализаторов при всех температурах конверсия ДММ составляла 100%. Видно, что на катализаторе Cu–CeO_{2-δ}/η-Al₂O₃/FeCrAl достигаются более высокие производительности по водороду (Y_{H₂}), а в продуктах реакции содержится меньше нежелательных побочных продуктов: CO, метанол, диметилловый эфир. По-видимому, эффект достигается за счет более равномерного температурного поля по слою катализатора благодаря его более высокой теплопроводности. Свойства катализатора Cu–CeO_{2-δ}/η-Al₂O₃/FeCrAl были стабильны в течение не менее 20 ч эксперимента в нескольких циклах повышения/снижения температуры. Изменения массы и повреждения каталитического покрытия не наблюдали. Таким образом, катализатор Cu–CeO_{2-δ}/η-Al₂O₃/FeCrAl показал стабильную работу в условиях паровой конверсии

ДММ и обеспечивал при нормальных условиях производительность по синтез-газу ($\text{H}_2 + \text{CO}$)

$17.6 \text{ м}^3 \text{ Л}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$.

ВЫВОДЫ

Изложена общая стратегия дизайна каталитических систем для процессов получения водорода, которая заключается в использовании композитных катализаторов типа “наночастицы металлов/наночастицы активного оксида/структурный оксидный компонент/структурированная металлическая подложка”, и описан подход для их направленного синтеза. На примере катализатора $\text{Rh/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 - \delta - \eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ три-реформинга метана и катализатора паровой конверсии диметоксиметана $\text{Cu-CeO}_{2-\delta}/\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ показана высокая эффективность и стабильность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-33-60008 (Д.И. Потемкин) в части исследования три-реформинга метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren J., Musyoka N.M., Langmi H.W. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. P. 289. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.195>
2. Zhang F., Zhao P., Niu M., Maddy J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 14535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.293>
3. Speight J.G. // Fuel Cells Technol. Fuel Process. Ch. 3. Fuels for Fuel Cells / Eds. Shekhawat D. et al. Amsterdam: Elsevier, 2011. P. 29. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53563-4.10003-3>
4. Song C. // Catal. Today. 2002. V. 77. P. 17. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00231-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00231-6)
5. Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T., Dybkjaer I. // Recent Adv. Basic Appl. Asp. Ind. Catal. 1998. V. 113. P. 81.
6. Porsin A.V., Rogozhnikov V.N., Kulikov A.V. et al. // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. P. 4730. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00660>
7. Shoynkhorova T.B., Simonov P.A., Potemkin D.I. et al. // Appl. Catal. B. 2018. V. 237. P. 237. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.003.14>
8. Zhang H., Li X., Zhu F. et al. // Chem. Eng. J. 2017. V. 310. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.104>
9. Wismann S.T., Engbæk J.S., Vendelbo S.B. et al. // Science. 2019. V. 364. P. 756. <https://doi.org/10.1126/science.aaw8775>
10. Pauletto G., Vaccari A., Groppi G. et al. // Chem. Rev. 2020. V. 120. P. 7516. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00149>
11. Shoynkhorova T.B., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 9941. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.148>
12. Pan W. // Catal. Today. 2004. V. 98. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054>
13. Kirillov V.A., Shigarov A.B., Kuzin N.A. et al. // Catalysis in Industry. 2020. V. 12. P. 66. <https://doi.org/10.1134/S2070050420010080>
14. Álvarez A., Bansode A., Urakawa A. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 9804. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00816>
15. Schemme S., Breuer J.L., Köller M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. P. 5395. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.028>
16. Pechenkin A.A., Badmaev S.D., Belyaev V.D., Sobyenin V.A. // Appl. Catal. B. 2015. V. 166–167. P. 535. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.008>
17. Thattarathody R., Katheria S., Sheintuch M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. P. 21382. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04483>