

УДК: 544.47

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt НА АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ Rh-СОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА КОНВЕРСИИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2024 г. В. А. Шилов^{a, b, *}, М. А. Бурматова^{a, b}, В. Д. Беляев^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 25.07.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 02.10.2023 г.

Исследовано влияние добавок платины на свойства родиевых катализаторов в процессах паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива. Установлено, что Rh/CZF более активен по сравнению с биметаллическим образцом Rh–Pt/CZF: конверсия топлива в его присутствии была выше, а содержание побочных продуктов реакции – ниже. Предложенный двухзонный структурированный сетчатый катализатор Pt/CZF+Rh/CZF продемонстрировал стабильную работу и высокую активность в автотермическом риформинге коммерческого дизельного топлива, но наличие платины в лобовой зоне катализатора снижало его устойчивость к зауглероживанию по сравнению с родийсодержащим контрольным образцом. Полученные результаты имеют практическую значимость в области разработки эффективных систем преобразования тяжелых углеводородов в синтез-газ.

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

DOI: 10.31857/S0453881124010079, EDN: GZOAYA

ВВЕДЕНИЕ

В контексте глобального потепления водород рассматривается как перспективный энергоноситель будущего. В последние десятилетия возрос интерес к разработке электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Подобные ЭХГ являются более эффективными по сравнению с электрогенераторами на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивают бесшумную работу и длительный срок эксплуатации. Однако применение ЭХГ ограничивается недостаточно развитой инфраструктурой водородных заправочных станций [1]. На начальном

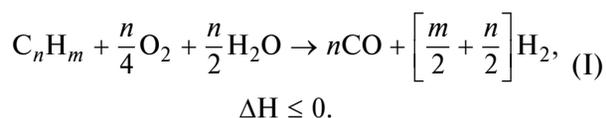
этапе перехода к топливным элементам предлагается использовать жидкие топлива для производства водорода непосредственно в месте его потребления в электрохимическом генераторе. Наиболее подходящим носителем водорода является дизельное топливо (ДТ), характеризующееся высокой энергетической плотностью, для его транспортировки имеется развитая инфраструктура и отлажена логистика. Работающие на ДТ энергоустановки могут в дальнейшем применяться в различных сферах в качестве источника электроэнергии.

Дизельное топливо – сложная смесь углеводородов, содержащая в том числе ароматические соединения, наличие которых создает трудности для реализации процесса парового риформинга из-за побочных реакций, приводящих к появлению углеродных отложений [2]. Эти побочные реакции могут идти как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе с формированием

Сокращения обозначения: ТПО – термопрограммированное окисление; АТР – автотермический риформинг; ПК – паровая конверсия; ДТ – дизельное топливо; ЭХГ – электрохимический генератор; ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент.

легких углеводородов, например этилена, который является одним из основных предшественников кокса, способствующих зауглероживанию [3, 4]. Помимо накопления углерода, причиной деградации катализатора может быть спекание металлических частиц при высоких температурах, что снижает скорость риформинга медленно реагирующих компонентов дизельного топлива, таких как ароматические соединения, приводя к интенсификации процессов коксообразования, и, соответственно, ускорению дальнейшей деградации катализатора [5].

Во избежание протекания нежелательных гомогенных реакций были предложены различные инженерные решения, такие как использование специальных устройств для смешивания реакционной смеси и применение катализаторов с эффективным теплообменом [6–9]. Проведено множество исследований с целью разработки катализатора для автотермического риформинга (I) дизельного топлива [10–16].



Использование благородных металлов на носителях с высокой подвижностью кислорода показало наилучшие результаты: были достигнуты наибольшая активность, стабильность и, следовательно, долговечность при риформинге дизельного топлива в отличие от катализаторов на основе никеля и кобальта, которые быстро подверглись дезактивации из-за зауглероживания и отравления серой, содержащейся в коммерческом дизеле [17].

Ранее нами были испытаны порошковые катализаторы на основе Rh, Pt и Ru на носителе $Se_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (CZ) в паровом риформинге *n*-гексадекана [18]. Было установлено, что в ряду Rh/CZ > Ru/CZ >> Pt/CZ активность и стабильность исследуемых образцов снижались [18]. Родий в каталитической системе Rh/CZ лабилен к переходам $Rh^{3+} \rightleftharpoons Rh^0$. Таким образом, участие родия в окислительно-восстановительных процессах является одной из причин высокой активности родиевых катализаторов, нанесенных на оксиды, характеризующиеся наличием активного кислорода. Платина часто используется в исследованиях из-за своей толерантности к сере, активности в риформинге ароматических компонентов и более низкой стоимости по срав-

нению с родием [19, 20]. Поскольку платина активна в реакциях с участием кислорода воздуха, а родий (наиболее активный металл в паровой конверсии углеводородов) способствует разрыву C–C-связи, то их совместное применение может приводить к синергетическому эффекту, благоприятно влияя на активность биметаллического катализатора в паровоздушной конверсии дизельного топлива.

С целью уменьшения содержания дорогостоящего родия предпринимались попытки использовать его биметаллические композиции с платиной. В работах [21–23] была показана высокая активность биметаллических Rh–Pt-катализаторов, нанесенных на SeO_2 – ZrO_2 , в автотермическом риформинге дизельного топлива с низким содержанием ароматических углеводородов (менее 5%). Однако роль Pt в риформинге углеводородов дизельной фракции изучена не полностью [21], поэтому требуется более детальное исследование свойств подобных биметаллических систем в каталитическом превращении коммерческого дизельного топлива и его модельных смесей с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

Ранее нами был разработан высокоэффективный композитный катализатор типа “наночастицы активного металла (Rh)/наночастицы активного оксида (смешанные оксиды церия и циркония)/структурный оксидный компонент (оксид алюминия)/структурированная металлическая подложка (сетка из сплава FeCrAl)” – 0.24 вес. % Rh/ $Se_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-8}/\theta-Al_2O_3/FeCrAl$ в [24], который за счет улучшенного тепло- и массопереноса демонстрировал высокую активность и стабильность в автотермическом риформинге дизельного топлива [25]. Дальнейшая задача нашего исследования заключалась в уменьшении количества в нем дорогостоящего родия. Путем модификации методики нанесения оксидного покрытия удалось снизить содержание Rh без ухудшения каталитических характеристик [25].

Целью настоящей работы является изучение влияния добавки платины на активность Rh катализатора в автотермическом и паровом риформинге коммерческого дизельного топлива и модельной смеси с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Как в ранее опубликованных работах исследование процесса автотермического риформинга дизельного топлива также осуществляли с применением двухзонной каталитической системы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В экспериментах использовали металлическую фехрелевую сетку (сталь марки X23Ю5Т) с размером ячейки 0.5 мм и диаметром проволоки 0.25 мм (изготовитель ЗАО “НПО Союзнихром”, Россия). Химический состав стали (вес. %): Cr – 22.15, Al – 5.1, сумма C, Ni, S, P, Ti, Mn, Si – 1.0, остаток – Fe.

Для проведения экспериментов были изготовлены блоки сотового типа, состоящие из гофрированных и плоских сеток, скрученных в спираль Архимеда. На поверхность металлической сетки (далее обозначенной как FeCrAl) наносили слой θ -Al₂O₃ по модифицированной методике Байера [26].

Методика нанесения активного оксида Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ} на структурированную подложку предусматривала соосаждение оксидов церия и циркония на поверхность структурированного блока. Для этого использовали водный раствор солей Ce(NO₃)₃ · 6H₂O и ZrO(NO₃)₂ · 7–8H₂O, которые подвергали гомогенному гидролизу аммиаком. Структурированный блок с предварительно нанесенным защитным слоем оксида алюминия пропитывали водным раствором нитратов церия и циркония с концентрациями 0.75 и 0.25 М соответственно. Избыток раствора удаляли с помощью центрифуги, а блок помещали в 12.5% водный раствор аммиака на 2 мин. Затем блок извлекали и высушивали в сушильном шкафу при 80°C в течение 5 мин для удаления избыточной влаги. Описанные действия повторяли 7–8 раз до достижения привеса в 7%.

После последней пропитки блок помещали в раствор осадителя для старения в течение 24 ч. Затем образец промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального pH, высушивали при 80°C и прокаливали при 800°C в течение 1 ч. Таким образом, был получен структурированный носитель Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_{2-δ}/θ-Al₂O₃/FeCrAl, который далее обозначен как CZF. Ниже представлена схема синтеза структурированных катализаторов (схема 1).

Нанесение Pt и Rh осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения [18]. Для приготовления катализатора Rh/CZF раствор Na₂CO₃ с концентрацией 1 М добавляли к водному раствору RhCl₃ с концентрацией 0.02 М, затем структурированный носитель помещали в этот

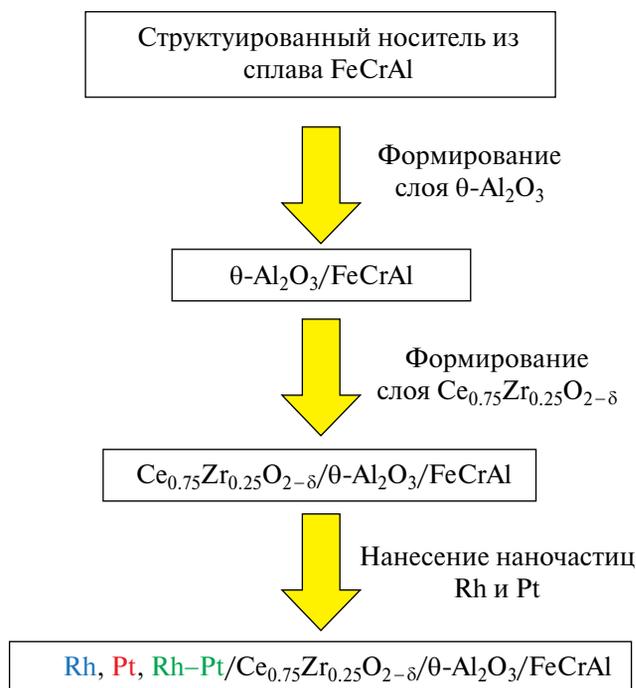


Схема 1. Схема синтеза структурированных катализаторов.

раствор и нагревали до 80°C при перемешивании, чтобы получить гидроксид родия, закрепленный на структурированном модуле.

В случае катализатора Pt/CZF раствор Na₂CO₃ с концентрацией 1 М и HCOONa с концентрацией 1 М постепенно добавляли к водному раствору H₂[PtCl₆] с концентрацией 0.0023 М, затем структурированный носитель помещали в этот раствор и нагревали до 80°C при перемешивании для получения гидроксида платины.

Для приготовления катализатора с эквимолярным содержанием родия и платины (Rh–Pt/CZF) проводили их одновременное нанесение по вышеописанной методике. После осаждения гидроксидов платины и родия структурированные катализаторы были восстановлены в потоке смеси 5 об. % водорода в азоте при 250°C в течение 30 мин. Размеры и состав полученных структурированных катализаторов представлен в табл. 1.

Двухзонная каталитическая система Pt/CZF+Rh/CZF состояла из блока Pt/CZF длиной 10 мм, расположенного в лобовой части каталитического слоя, и блока Rh/CZF длиной 40 мм, расположенного в хвостовой части слоя (рис. 1). Содержание драгоценных металлов на блоках было эквимолярным.

Таблица 1. Размеры и состав структурированных катализаторов

Катализатор	Диаметр, мм	Длина, мм	Масса катализатора, г	Состав, вес. %				
				Rh	Pt	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O _{2-δ}	θ-Al ₂ O ₃	FeCrAl
Rh/CZ	17	50	9.25	0.060	—	5.5	3.9	ост.
Rh–Pt/CZ	17	50	9.42	0.060	0.115	5.8	3.8	ост.
Rh/CZ	17	40	7.46	0.060	—	5.7	3.9	ост.
Pt/CZ	17	10	1.85	—	0.115	5.5	4.0	ост.

Прочерки означают, что соответствующий металл в составе катализатора отсутствует.

Таблица 2. Условия каталитических экспериментов

Тип процесса	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	N ₂ , л/ч				
ПК	зимнее ДТ	14.2	56.4	—	36	3.00	—	10000	800
АТР		14.2	49.2	72	—	2.70	0.6	12400	750
АТР	Бленд	14.4	49.2	72	—	2.65	0.6	12400	750

*Часовая объемная скорость подачи сырья.

Каталитические эксперименты

Автотермический риформинг (АТР) и паровую конверсию (ПК) модельной смеси (Бленд), состоящей из 75 вес.% *n*-гексадекана, 20 вес.% *o*-ксилола и 5 вес.% 1-метилнафталина (99.5%, ООО “Компонент-Реактив”, Россия), и дизельного топлива (ДТ) зимней марки (“Газпромнефть”, Россия), соответствующего стандарту EN590, осуществляли в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750–800°C и атмосферном давлении. Условия экспериментов приведе-

ны в табл. 2. Конверсию топлива (*X*) определяли гравиметрически каждый час по следующему уравнению:

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

где *t* – время сбора пробы (ч), *V* – массовый расход топлива на входе в реактор (г/ч), *m* – масса непрореагировавшего топлива (г).

Состав сухого газа на выходе анализировали с помощью газового хроматографа ГХ-1000 (“Хромос”, Россия), оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с блоком метанатора и детектором по теплопроводности (ДТП). Перед анализом газовой смеси воду конденсировали. ДТП использовали для нахождения концентраций H₂ и N₂, разделенных в колонке CaA с газом-носителем Ar. Углеродсодержащие компоненты CO, CO₂, CH₄ и C₂–C₅ разделяли в колонке Porapak Q и количественно определяли с использованием ПИД. Термодинамически равновесные составы для конверсии модельной смеси рассчитывали в программном пакете HSC Chemistry 7.0. Эти данные использовали для сравнения с экспериментальными результатами.

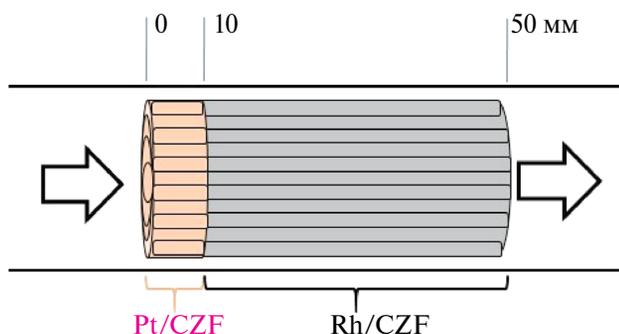


Рис. 1. Схема расположения каталитических блоков Pt/CZF+Rh/CZF.

Таблица 3. Содержание ароматики в зимнем дизельном топливе и модельной смеси

Сырье	Содержание ароматических углеводородов, вес. %		
	моноароматические	диароматические	полиароматические
ДТ	14.0	0.8	0.1
Бленд	25	5	—

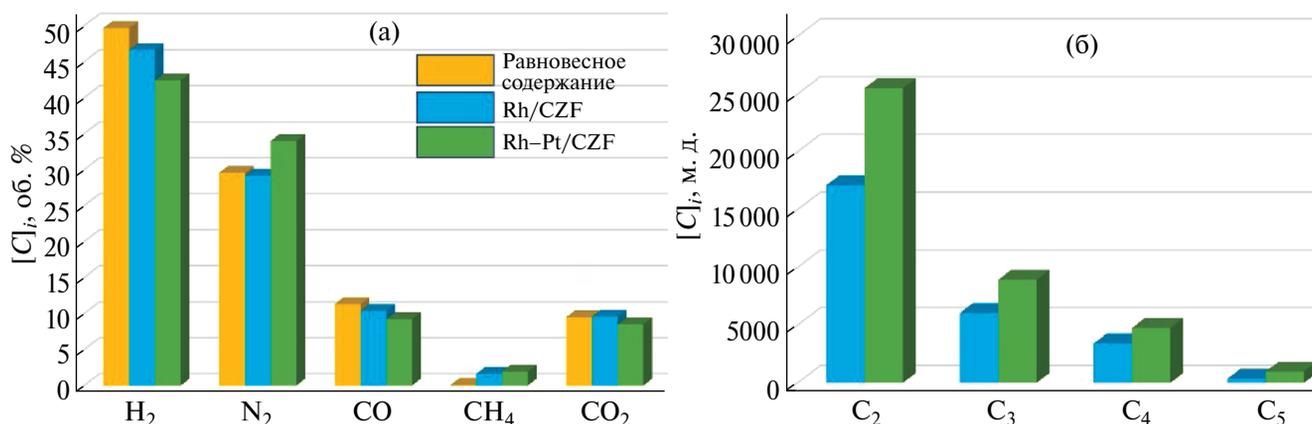


Рис. 2. Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF и Rh–Pt/CZF в паровой конверсии дизельного топлива после 10 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂), об. % (а); концентрации побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₅), м. д. (б).

Скорость образования углерода в ходе проведения каталитических экспериментов определяли методом 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 находили по концентрации CO₂, которую отслеживали в режиме реального времени с использованием масс-спектрометра QMS-200 (“Stanford Research Systems”, США).

Содержание моноароматических, диароматических и полиароматических соединений в составе зимнего дизельного топлива (табл. 3) определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографией с помощью хроматографа Agilent 1260 (“Agilent Technologies”, США), методика испытаний ASTM 6591.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Паровая конверсия дизельного топлива

Приготовленные образцы Rh/CZF и Rh–Pt/CZF были исследованы в ПК ДТ. На рис. 2 представлено распределение продуктов конверсии (в пересчете на сухой газ) после 10 ч в потоке. Конверсия топлива равна 98.5 и 97.4% для Rh/CZF и Rh–Pt/CZF соответственно. Стоит отметить, что состав реформата на выходе из Rh/CZF ближе к равновесному, а содержание побочных продуктов C₂–C₅ ниже, чем на выходе из Rh–Pt/CZF.

Методом ТПО установлено, что скорость образования сажи на поверхности катализаторов равна 8.3 и 10.4 мг_C г_{кат}⁻¹ ч⁻¹ для Rh/CZF и Rh–Pt/CZF, соответственно (табл. 4).

Таблица 4. Скорость образования углерода на поверхности катализатора

Катализатор	Процесс	Время в потоке, ч	V_C^* , $\text{мг}_C \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$
Rh/CZF (50 мм)	ПК ДТ	10	8.3
Rh–Pt/CZF (50 мм)			10.4
Rh/CZF (50 мм)	АТР ДТ	25	0.6
Rh–Pt/CZF (50 мм)			6.6
Rh/CZF (40 мм)			0.6
Pt/CZF (10 мм)			4.9

*Средняя скорость сажеобразования – масса накопленного углерода (мг), отнесенная к массе каталитического покрытия (г) за час эксперимента.

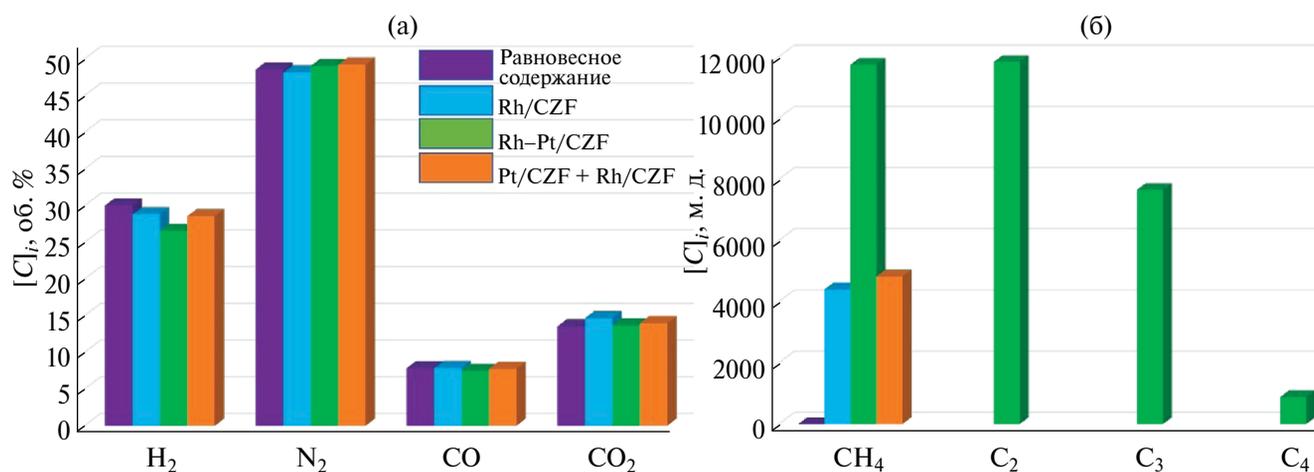


Рис. 3. Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF, Rh–Pt/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в автотермическом риформинге дизельного топлива после 25 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CO₂), об. % (а); концентрации CH₄ и побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₄), м. д. (б).

Полученные результаты свидетельствует об уменьшении активности Rh-содержащего катализатора в реакциях паровой конверсии при добавлении к нему эквимольного количества платины, что подтверждает данные, полученные ранее в работе [18], где уже была показана низкая активность платины в ПК *n*-гексадекана.

Автотермический риформинг дизельного топлива

Для увеличения активности катализатора в реакциях с участием кислорода воздуха была применена двухзонная каталитическая система, состоящая из блока Pt/CZF, расположенного в лобовой части каталитического слоя, и блока Rh/CZF, находящегося в хвостовой части слоя (рис. 1).

На рис. 3 представлен состав продуктов конверсии (в пересчете на сухой газ) после 25 ч в потоке АТР ДТ на катализаторах Rh/CZF, Rh–Pt/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF. Конверсия топлива на всех образцах близка к 100%, маслянистый остаток на выходе из реактора отсутствует. Состав продуктов превращения ДТ на Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF сходен и близок к равновесному.

Образование побочных продуктов наблюдается на выходе из этого катализатора обнаружены C₂–C₄-углеводороды. Это сопровождается формированием углеродных отложений со скоростью 6.6 $\text{мг}_C \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$, что в 11 раз превышает соответствующее значение для образца Rh/CZF с таким же содержанием родия (табл. 4).

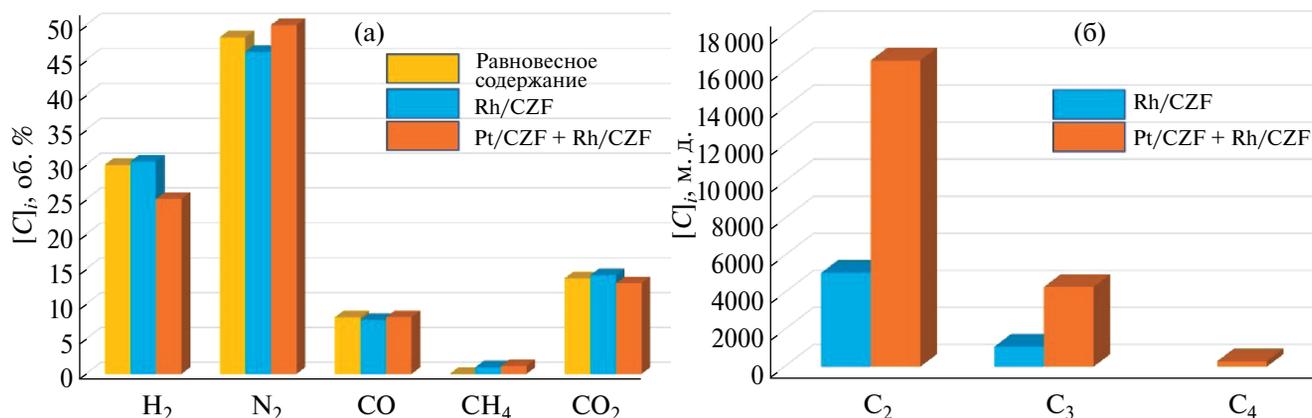


Рис. 4. Сравнение состава продуктов, образующихся в присутствии катализаторов Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в автотермическом риформинге модельной смеси с повышенным содержанием ароматических соединений после 5 ч в потоке: концентрации основных продуктов (H₂, N₂, CO, CH₄, CO₂), об. % (а); концентрации побочных продуктов реакции (углеводородов C₂–C₄), м. д. (б).

Из результатов измерения скорости сажеобразования следует, что этот показатель для платинового катализатора в лобовом слое (Pt/CZF) примерно в 8 раз выше, чем для Rh/CZF.

Стабильная работа Pt/CZF+Rh/CZF в АТР ДТ, по-видимому, связана с высокой активностью блока, содержащего родий, который обладает устойчивостью к зауглероживанию. Стоит отметить, что в используемом зимнем дизельном топливе было относительно низкое содержание ди- и полиароматических углеводородов (табл. 3), наличие которых и приводит к образованию сажи.

Автотермический риформинг модельной смеси

Для изучения влияния добавок платины на протекание процесса АТР ароматических соединений была приготовлена модельная смесь (Бленд) с повышенным содержанием этих углеводородов (табл. 3). На рис. 4 показан состав продуктов реакции на катализаторах Rh/CZF и Pt/CZF+Rh/CZF в процессе АТР Бленд. После 5 ч в потоке наблюдается снижение образования водорода на Pt/CZF+Rh/CZF. Концентрации побочных продуктов на выходе из образца, содержащего платину, в несколько раз выше, чем в случае использования Rh/CZF, а конверсия топлива составляет 98%. В присутствии Rh/CZF конверсия смеси Бленд близка к 100%.

Полученные результаты подтверждают, что платина менее эффективна, чем родий в реакциях конверсии тяжелых углеводородов. Кроме этого, наблюдавшаяся в работах [21–23] высокая эффективность биметаллических Rh–Pt-катализаторов в автотермической конверсии дизельного топлива с низким содержанием ароматических компонентов не распространяется на коммерческое дизельное топливо стандарта ЕВРО-5. Можно констатировать, что добавка платины только ухудшает рабочие характеристики родийсодержащего катализатора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе проведено исследование каталитических свойств структурированных сетчатых катализаторов Rh/CZF и Rh–Pt/CZF в процессе паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива с высоким содержанием ароматических компонентов. Показано, что образец Rh/CZF обладал большей активностью по сравнению с Rh–Pt/CZF. Кроме того, добавление эквимольного количества платины к родию приводило к росту концентраций побочных продуктов в реформате, а скорость сажеобразования возрастала.

Каталитические свойства двухзонного структурированного блока Pt/CZF+Rh/CZF не превосходили таковые для родийсодержащего катализатора. Образец, содержащий платину, больше подвергался зауглероживанию. Тем не

менее, это не сказывалось на общей наблюдаемой активности двухзонного структурированного блока в течение 50 ч в потоке. Увеличение содержания ароматических соединений в дизельном топливе негативно влияло на каталитические свойства Pt/CZF+Rh/CZF.

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

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. *Bazhenov S., Dobrovolsky Y., Maximov A., Zhdaneev O.V.* // *Sustain. Energy Technol. Assess.* 2022. V. 54. P. 102867.
2. *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.
3. *Yoon S., Kang I., Bae J.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. № 18. P. 4780.
4. *Yoon S., Kang I., Bae J.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. V. 34. № 4. P. 1844.
5. *Fiedorow R.M.J., Chahar B.S., Wanke S.E.* // *J. Catal.* 1978. V. 51. № 2. P. 193.
6. *Rostrup-Nielsen J.R., Christensen T.S., Dybkjaer I.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 113. P. 81.
7. *Pasel J., Samsun R.C., Tschauer A., Peters R., Stolten D.* // *Appl. Energy.* 2015. V. 150. P. 176.
8. *Pasel J., Samsun R.C., Meißner J., Tschauer A., Peters R.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 45. № 3. P. 2279.
9. *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.
10. *Lee J., Yeon C., Oh J., Han G., Do Yoo J., Yun H.J., Lee C.W., Lee K.T., Bae J.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 316. P. 121645.
11. *Li D., Li J., Song R., Zhang J., Zhong H., Fan L., Chen S., Jin W., Pan L.* // *Chem. Phys. Lett.* 2022. V. 806. P. 140032.
12. *Lee J., Bae M., Bae J.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2022. V. 47. № 68. P. 29327.
13. *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.
14. *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.
15. *Malik F.R., Zhang T., Jung S., Kim Y.B.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. № 21. P. 7775.
16. *Shilov V.A., Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Snytnikov P.V.* // *Materials.* 2023. V. 16. № 2. P. 599.
17. *Krumpelt M., Krause T.R., Carter J.D., Kopasz J.P., Ahmed S.* // *Catal. Today.* 2002. V. 77. № 1–2. P. 3.
18. *Shoynkhorova 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: Environ.* 2018. V. 237. P. 237.
19. *Xue Q., Gao L., Lu Y.* // *Catal. Today.* 2009. V. 146. № 1–2. P. 103.
20. *Yoon S., Bae J., Lee S., Pham T.V., Katikaneni S.P.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2012. V. 37. № 11. P. 9228.
21. *Karatzas X., Jansson K., González A., Dawody J., Pettersson L.J.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2011. V. 106. № 3–4. P. 476.
22. *Kaila R.K., Gutiérrez A., Krause A.O.* // *Appl. Catal. B: Environ.* 2008. V. 84. № 1–2. P. 324.
23. *González A.V., Rostrup-Nielsen J., Engvall K., Pettersson L.J.* // *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 491. P. 8.
24. *Potemkin D.I., Rogozhnikov V.N., Ruban N.V., Shilov V.A., Simonov P.A., Shashkov M.V., Sobyandin V.A., Snytnikov P.V.* // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2020. V. 45. № 49. P. 26197.
25. *Шилов В.А., Рогожников В.Н., Потемкин Д.И., Снытников П.В.* // *Кинетика и катализ.* 2023. Т. 64, № 1. С. 109. (Shilov V.A., Rogozhnikov V.N., Potemkin D.I., Snytnikov P.V. // *Kinet. Catal.* 2023. V. 64. № 1. P. 96.)
26. *Porsin A.V., Rogozhnikov V.N., Kulikov A.V., Salanov A.N., Serkova A.N.* // *Crystal Growth & Design.* 2017. V. 17. № 9. P. 4730.

The Influence of Pt Additives on The Activity and Stability of Rh-containing Catalyst Performance in Diesel Fuel Conversion into Syngas

V. A. Shilov^{1,2,*}, M. A. Burmatova^{1,2}, V. D. Belyaev¹,
D. I. Potemkin^{1,2}, P. V. Snytnikov¹

¹*Borshkov Institute of Catalysis, Siberian Branch of Russian Academy of Science,
Pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090 Russia*

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

**e-mail: sva@catalysis.ru*

The influence of platinum additives on the properties of rhodium catalysts in steam and autothermal reforming processes of diesel fuel was investigated. It was found that the Rh/CZF catalyst exhibited higher activity, with a higher degree of fuel conversion and lower production of side reaction products compared to the bimetallic Rh–Pt/CZF catalyst. The proposed two-zone catalytic Pt/CZF+Rh/CZF structured honeycomb catalyst demonstrated stable performance and high activity in autothermal reforming of commercial diesel fuel. However, the presence of platinum in the frontal zone of the catalyst reduced its resistance to coking compared to the rhodium-containing sample. The obtained results are of practical significance in the development of efficient systems for the conversion of heavy hydrocarbons into synthesis gas.

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