

УДК 544.47: 662.611: 661.961.621.2: 66.097

DOI: 10.15372/KhUR2021309

Применение каталитических технологий для энергоустановок на высокотемпературных топливных элементах

М. А. КЕРЖЕНЦЕВ¹, О. Ю. ПОДЪЯЧЕВА¹, Н. В. ШИКИНА¹, С. В. МИШАНИН², З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,3},
O. DEUTSCHMANN⁴, G. RUSSO⁵

¹Институт катализа СО РАН,
Новосибирск (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

²Российский федеральный ядерный центр –
Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики,
Саров (Россия)

³Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
Кемерово (Россия)

⁴Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Napoli “Federico II”,
Napoli (Italy)

⁵Karlsruher Institut für Technologie (KIT),
Karlsruhe (Germany)

(Поступила 01.02.21; после доработки 09.04.21)

Аннотация

Приведен обзор исследований, проводимых в Институте катализа СО РАН, в области применения каталитических технологий для разработки энергоэффективных конструкций батарей высокотемпературных топливных элементов (ТЭ). Разработаны катализаторы высокотемпературного сжигания метана и каталитические горелки для эффективного сжигания топлива в риформерах установок на ТЭ. Разработаны внутренние риформеры с активными и прочными каталитическими покрытиями, позволяющие получать синтез-газ непосредственно внутри батареи высокотемпературных расплавкарбонатных и твердооксидных ТЭ, что обеспечивает компактный и энергоэффективный дизайн энергоустановок.

Ключевые слова: каталитическое сжигание, оксидные катализаторы, каталитические покрытия, паровая конверсия метана, риформеры высокотемпературных топливных элементов

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ГОРЕЛОК РИФОРМЕРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ УСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Энергетические установки (ЭУ) на топливных элементах (ТЭ) – перспективные системы генерирования энергии, сохраняющие окружающую среду и обеспечивающие экономию энергоресурсов [1]. Исходным топливом для исполь-

зования в высокотемпературных ТЭ обычно выступает природный газ или метан. Природный газ подвергают каталитической конверсии водяным паром в системе подготовки топлива энергоустановки, где он преобразуется в газовую смесь, обогащенную водородом, используемую в батарее ТЭ для электрохимической реакции окисления водорода.

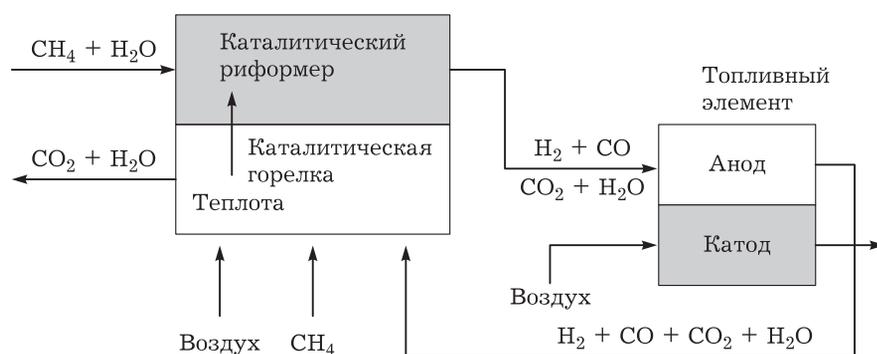


Рис. 1. Блок-схема комбинации каталитической горелки, каталитического риформера и топливного элемента.

Функционирующая батарея ТЭ на выходе выделяет газовую смесь (анодный газ), которая содержит определенное количество горючих компонентов, таких как водород, оксиды углерода и остаток метана. Эта смесь сжигается для получения тепла, необходимого для внутреннего потребления энергоустановки, что увеличивает ее эффективность.

Традиционным методом получения теплоты, необходимой для проведения эндотермического процесса конверсии метана в риформерах, является высокотемпературное факельное сжигание метана в горелках. Однако применение пламенных горелок приводит к перегреву риформеров и снижению их срока службы. Другой существенный недостаток пламенного сжигания — образование токсичных веществ: оксидов азота (NO_x), монооксида углерода (CO), формальдегида (НСОН) и сажи.

Альтернативой пламенному сжиганию служит беспламенное каталитическое сжигание топлив, которое приводит к значительному подавлению вредных выбросов, особенно выбросов NO_x , а также позволяет эффективно сжигать малокалорийные топлива, такие как анодные газы [2–6].

Цель исследований, проводимых в Институте катализа СО РАН (Новосибирск), — разработка катализаторов и каталитических горелок для использования в риформерах ЭУ с ТЭ. Блок-схема разрабатываемого процесса приведена на рис. 1. В процессе работы решались следующие задачи:

- разработка эффективных катализаторов, стабильно работающих при температурах 900–1200 °С;
- исследования и испытания катализаторов;
- разработка и изготовление риформера с модельной каталитической горелкой;

– испытания и оптимизация риформера с каталитической горелкой.

Катализаторы на основе благородных металлов достаточно активны в реакции окисления метана, однако они не подходят для решения поставленных задач из-за спекания и дезактивации при высоких температурах. Поэтому исследования проводились главным образом на нанесенных оксидных системах.

Носители катализаторов также должны удовлетворять требованиям условий каталитического сжигания и иметь достаточно высокую удельную поверхность, прочность и термическую стабильность при длительной эксплуатации. Наиболее подходящие для этих целей системы — алюмооксидные носители, модифицированные оксидами Mg, Ce и La [7–10].

Разработаны термостабильные нанесенные марганецоксидные катализаторы. Катализаторы сохраняют исходную активность в реакции окисления метана до 1000 °С, и дальнейшее повышение термостабильности (до 1100–1300 °С) может быть достигнуто путем модифицирования катализаторов оксидами La, Ce и Mg (табл. 1). Высокая термостабильность этих катализаторов объясняется образованием твердых растворов при 900 °С и гексаалюминатов при 1100–1300 °С в результате взаимодействия оксидов марганца с носителем [11–12].

Для испытаний приготовлена серия марганецоксидных катализаторов на сферических гранулах (1.4–1.8 мм) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или $(\gamma + \chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$ как в чистом виде, так и с добавками оксидов La, Ce и Mg. Содержание Mn (в пересчете на MnO_2) варьировалось в пределах 4–10 мас. %. Катализаторы исследованы методами химического и фазового анализа, охарактеризованы их удельная поверхность и активность в реакции окисления метана [13–16].

ТАБЛИЦА 1

Состав и свойства прокаленных при 900 °С сферических катализаторов (диаметр 1.4–1.8 мм) с содержанием Mn (в расчете на MnO_2) ~5 мас. %

№	Катализатор	Состав носителя	$S_{\text{ВЕТ}}$ м ² /г,	Фазовый состав по данным РФА
1	Mn-Al-O	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	115	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~1 %) + (δ + γ^*)- Al_2O_3
2	Mn-La-Al-O	La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	115	$\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7.915 \text{ \AA}$)
3	Mn-Ce-Al-O	Ce/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	110	$\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CeO_2 ($a = 7.912 \text{ \AA}$)
4	Mn-Al-O	(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	130	$\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~2 %) + (δ + γ^*)- Al_2O_3
5	Mn-La-Al-O	La/(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	107	$\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7.917 \text{ \AA}$)
6	Mn-Ce-Al-O	Ce/(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	121	$\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ + CeO_2 ($a = 7.918 \text{ \AA}$)
7	Mn-Mg-Al-O	Mg/(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	108	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (следы) + $\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7.965 \text{ \AA}$)
8	Mn-Mg-La-Al-O	(La + Mg)/(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	114	$\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a \sim 7.956 \text{ \AA}$)
9	Mn-Mg-Ce-Al-O	(Ce + Mg)/(75 % $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 25 % $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$)	111	CeO_2 + $\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7.956 \text{ \AA}$)

Примечание. $\gamma^*\text{-Al}_2\text{O}_3$ – твердый раствор на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с указанным параметром решетки a (точность ± 0.005).

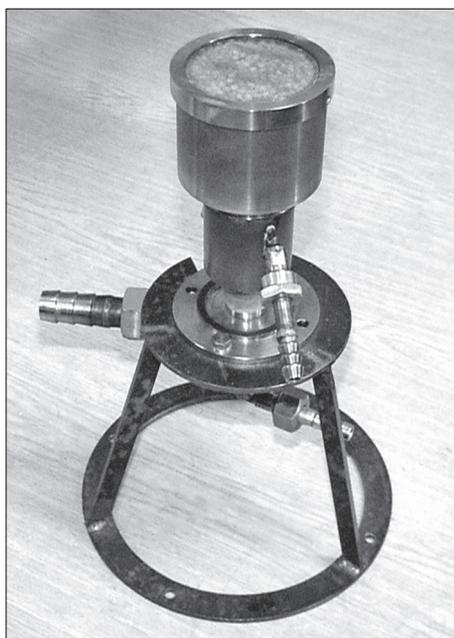


Рис. 2. Фотография модельной каталитической горелки.

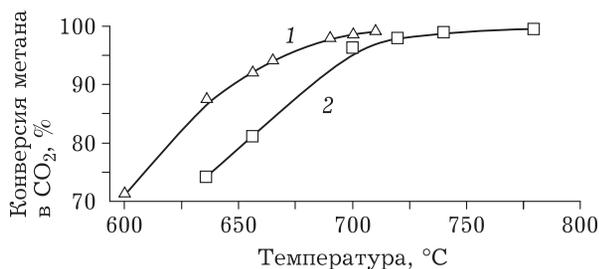


Рис. 3. Зависимость конверсии метана от температуры на промышленном катализаторе ИК-12-73 ($\text{Cu-MgCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) (1) и катализаторе Mn-Al-O, модифицированном La и Mg (2). Условия эксперимента: загрузка катализатора 150 г, объемная скорость 2800 ч⁻¹, концентрация метана 4.4–6.5 %, коэффициент избытка воздуха 1.5–2.3.

Испытания оптимального катализатора состава Mn-Mg-La-Al-O в модельной каталитической горелке (рис. 2) показали высокую эффективность, не уступающую активности промышленного катализатора сжигания топлива – ИК-12-73 (рис. 3, табл. 2). В отличие от промышленного катализатора, дезактивирующегося при температурах выше 900 °С, марганецоксидный катализатор сохранял высокую активность после эксплуатации при температурах выше 1200 °С. Разработан и изготовлен модельный риформер для конверсии метана водяным паром, предназначенный для испытаний в составе опытной ЭУ с ТЭ (рис. 4), проведены успешные испытания риформера (табл. 3) [15].

РАЗРАБОТКА ВНУТРЕННИХ РИФОРМЕРОВ С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫХ УСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

В настоящее время в мире активно проводятся разработки ЭУ на основе батареи топливных элементов (БТЭ), так как они обладают рядом неоспоримых преимуществ: экологичность, высокий коэффициент полезного действия, низкий уровень шума и т. д.

В подавляющем большинстве в ЭУ в качестве топлива используется метан, который в системах подготовки топлива ЭУ подвергается каталитическому риформингу и превращается в газовую смесь, обогащенную водородом, используемым в БТЭ для электрохимической реакции окисления.

Для упрощения конструкции ЭУ и повышения ее эффективности используются БТЭ с внутренним риформингом, в которых устройства

ТАБЛИЦА 2

Результаты испытаний катализатора Mn-Mg-La-Al-O при сжигании природного газа

Условия испытаний			Состав продуктов горения, об. %				
α	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	H_2	CO	CH_4	CO_2	O_2
1.00	1204	1002	0.0100	0.0017	0.0090	11.46	0.06
1.06	1199	987	0	0.0069	0	10.12	1.24
1.15	1135	1003	0	0	0	10.34	2.67

Примечание. 1. Условия: загрузка катализатора 220 см³; расход газа 50 л/ч. 2. α – коэффициент избытка воздуха; T_1 – температура в нижней части слоя катализатора, T_2 – температура в середине слоя.

ТАБЛИЦА 3

Результаты испытаний модельного риформера с каталитической горелкой (отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$ на входе в риформер; температура синтез-газа на выходе из риформера 790–800 °C).

Состав синтез-газа на выходе из модельного риформера, об. % по сухому газу				Состав газа на выходе из каталитической горелки, об. % по сухому газу				
H_2	CO	CO_2	CH_4	CO	CO_2	CH_4	O_2	N_2
75.33	17.27	6.06	1.34	0.01	9.36	0.002	2.43	ост.

каталитического риформинга интегрированы в БТЭ в виде дискретных элементов конструкции, содержащих каталитически активный компонент и чередующихся с группами ТЭ [17]. Необходимая тепловая энергия для парового риформинга обеспечивается за счет выделения тепла в результате электрохимической реакции окисления водорода в БТЭ. Эта интеграция эф-

фективна в ЭУ с высокотемпературными ТЭ, такими как расплавкарбонатные топливные элементы (РКТЭ) и твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ). Наиболее эффективной является интеграция непосредственно в каждый топливный элемент БТЭ. Чаще всего катализатор риформинга в этом случае в виде дискретных элементов, например гранул различной формы или

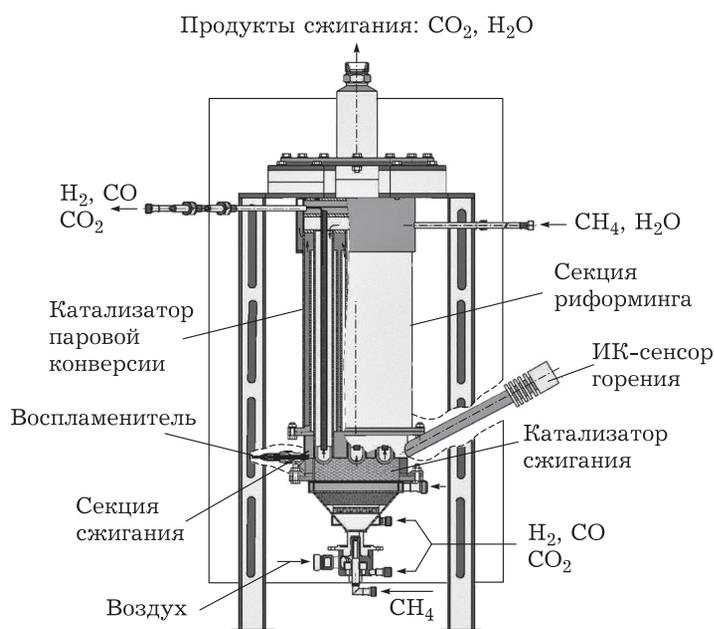


Рис. 4. Схема пилотного риформера с каталитической горелкой.

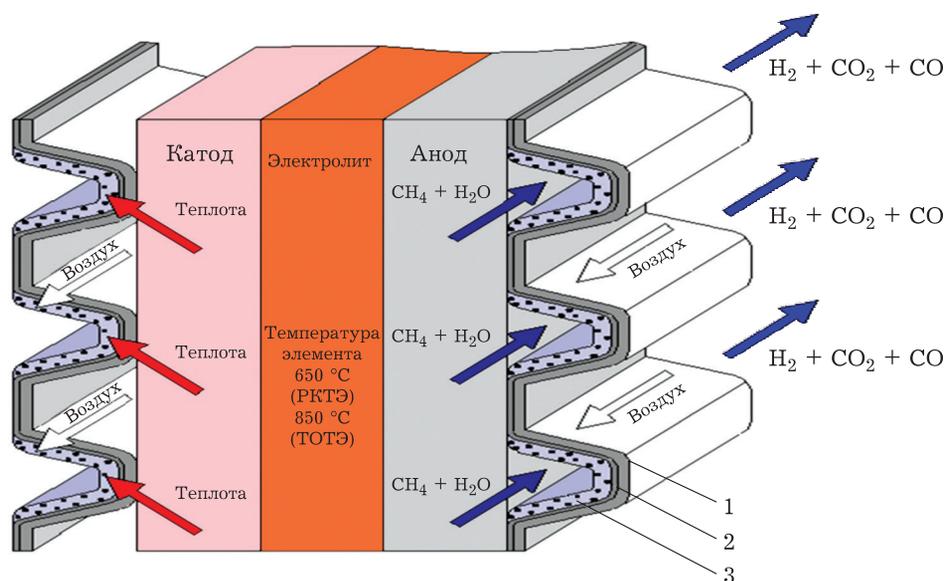


Рис. 5. Схема функционирования интегрального сепаратора/интерконнектора: 1 – материал сепаратора/интерконнектора (сплав на основе Ni); 2 – низкопористая подложка на основе интерметаллидов; 3 – высокопористый слой катализатора парового риформинга.

пористого пеноматериала, размещается в зонах ТЭ, где циркулируют анодные газы.

Сепаратор (в планарных ТОТЭ – интерконнектор) – один из важнейших структурных элементов в ТЭ, выполняющий функции распределения потоков топлива и окислителя соответственно в анодной и катодной областях ТЭ, а также осуществляющий электрическую коммутацию элементов в РКТЭ. Конструктивно сепаратор/интерконнектор представляет профилированную из плоского металлического листа пластину, на которой сформированы каналы для распределения потоков газов. Так как для парового риформинга необходим эффективный подвод в зону реакции тепла с высокой плотностью энергии, наиболее целесообразна интеграция каталитически активного компонента с металлическим сепаратором, который за счет высокой относительно остальных компонентов РКТЭ/ТОТЭ (анод, катод и электролит) теплопроводности позволит снизить градиенты температур, обусловленные неравномерностью электрохимической реакции в ТЭ большой площади, и избежать локальных перегревов.

Цель исследований – разработка интегральных сепараторов/интерконнекторов для прямого риформинга углеводородов в высокотемпературных ТЭ. Поставленная цель была достигнута приготовлением каталитического покрытия непосредственно на поверхности сепаратора [18, 19] (рис. 5).

Для получения катализаторов использовали как “чистый” оксид алюминия различных модификаций (γ , $\gamma + \chi$, θ , α), так и термически устойчивые формы оксида алюминия с добавлением оксидов щелочноземельных металлов (MgO), редкоземельных металлов (La_2O_3 , CeO_2) и диоксида циркония (ZrO_2).

Были разработаны методы приготовления катализаторов Ni на оксиде алюминия различных модификаций, в том числе модифицированных термостабилизирующими и активирующими добавками. Физико-химические свойства и структура катализаторов изучены с применением методов адсорбции N_2 , РФА, РФЭС и ПЭМ. Показано, что наличие модифицирующих добавок в катализаторах приводит к значительному увеличению дисперсности частиц NiO [18, 19].

Изучена активность порошковых никелевых катализаторов на различных носителях в реакции паровой конверсии метана. Наиболее активный катализатор $\text{Ni}/5\text{CeO}_2\text{-}3\text{MgO}\text{-}(\gamma + \chi)\text{-Al}_2\text{O}_3$ был выбран для дальнейшего исследования приготовления каталитических покрытий [18, 19].

В ходе работы были испытаны различные методики напыления покрытий: метод плазменного напыления, изученный нами ранее [20], и метод детонационного напыления, адаптированный к получению каталитических покрытий для данных целей. В последней технологии для

ТАБЛИЦА 4

Исследованные каталитические покрытия

№	Состав покрытия	Метод получения покрытия
1	Ni/Ce-Mg-Al ₂ O ₃	Нанесение покрытия Ce-Mg-Al ₂ O ₃ детонационным методом с последующим нанесением Ni методом пропитки
2	Ni/La-Mg-Al ₂ O ₃	Нанесение покрытия La-Mg-Al ₂ O ₃ детонационным методом с последующим нанесением Ni методом пропитки
3	Ni/Mg-Al ₂ O ₃	Нанесение покрытия Mg-Al ₂ O ₃ детонационным методом с последующим нанесением Ni методом пропитки
4	Ni/Ce-Mg-Al ₂ O ₃	Непосредственное нанесение порошка катализатора детонационным методом
5	Ni/La-Mg-Al ₂ O ₃	Нанесение покрытия La-Mg-Al ₂ O ₃ методом плазменного напыления с последующим нанесением Ni методом пропитки
6	Ni/La-Mg-Al ₂ O ₃	Непосредственное нанесение порошка катализатора методом плазменного напыления

напыления покрытий используют энергию взрыва газа. Открытая с одной стороны трубка заполняется взрывоопасной газовой смесью, в трубку также загружают наносимый материал в виде порошка с размером частиц 40–50 мкм. Взрывная смесь воспламеняется от замкнутого конца трубки, в результате взрыва образуется самоподдерживаемая волна детонации. Продукты взрыва ускоряются и нагревают порошок, частицы которого прилипают к подложке с образованием покрытия толщиной 10–20 мкм. Увеличение толщины покрытия может быть достигнуто серией подобных “выстрелов”, в течение которых субстрат перемещается с помощью манипулятора (рис. 6) [19].

В ходе работы была отработана технология детонационного нанесения оксидных покрытий на металлические подложки. Установлено, что при напылении низкотемпературных оксидов (γ-Al₂O₃ и Fe₂O₃) происходят фазовые превращения, сопровождающиеся формированием высокотемпературных фаз α-Al₂O₃ и FeO и соответственно снижением объема пор покрытий, тогда как при напылении высокотемпературных оксидов (например, перовскита) фазовые изменения незначительны. Разработаны составы алюмооксидных носителей, модифицированных Mg, La и Ce, и режимы напыления носителей на металлическую фольгу, обеспечивающие сохранение исходной низкотемпературной модификации оксида алюминия в нанесенных на фольгу алюмооксидных покрытиях.

Приготовленные покрытия охарактеризованы методами БЭТ, РФА, СЭМ, ПЭМ и измерением активности (табл. 4, рис. 7). Исследования показали, что наиболее активные покрытия получены путем пропитки раствором нитрата никеля модифицированных форм оксида алюми-

ния, осажденных на металлической подложке путем детонационного распыления. По данным метода БЭТ, удельная поверхность покрытий из носителя и катализатора составляет 12 и 8 м²/г соответственно. Метод ПЭМ показал, что никель в полученных каталитических покрытиях присутствует в виде частиц NiO размером 7–10 нм, равномерно распределенных по поверхности носителя.

Конверсия метана на этих покрытиях достигала 96–100 % в диапазоне температур 700–800 °С. Активности покрытий этой серии близки, однако следует отметить, что активность покрытия на носителе Ce-Mg-Al₂O₃ оказалась несколько выше активности покрытий на носителях La-Mg-Al₂O₃ и Mg-Al₂O₃ в диапазоне температур 500–700 °С. Покрытия, полученные путем прямого детонационного напыления порошка катализатора на металлическую подложку, и покрытия, полученные с использованием плазменного напыления, имели существенно более низкую активность. Таким образом, в результате проведенного исследования были определены

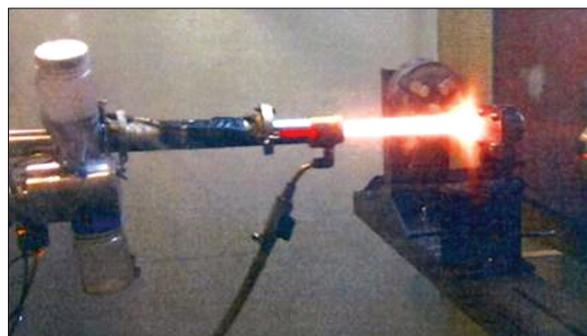


Рис. 6. Нанесение пористого слоя оксида алюминия методом детонационного напыления.

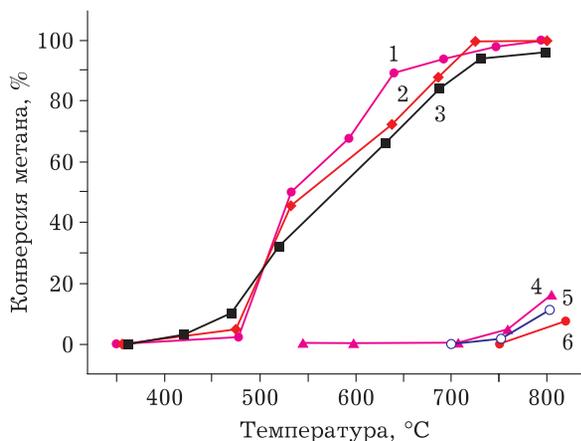


Рис. 7. Кривые зависимости конверсии (степени превращения) метана от температуры на каталитических покрытиях 1–6 (см. табл. 4).

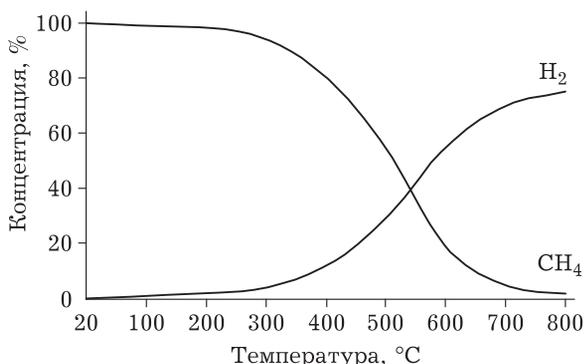


Рис. 9. Активность сепаратора/интерконнектора с каталитическим покрытием Ni/Ce-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃. Условия эксперимента: молярное соотношение H₂O/CH₄ = 2; объемная скорость 1000 ч⁻¹; концентрации приведены в объемных процентах в расчете на сухой газ.

композиции и способ получения оптимальных покрытий для паровой конверсии метана [18, 19].

Изготовлены образцы профилированных пластин из коррозионно-стойкого сплава на железоникелевой основе X30H45ЮТ с размером 100 × 100 мм и линейными каналами трапециевидного сечения с высотой гофра 2 мм с пористыми покрытиями: носители Ce-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃ и La-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃, катализатор Ni/La-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃ и Ni/Ce-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃ (рис. 8) [19].

Для изготовления пилотной партии образцов интегральных сепараторов/интерконнекторов выбран оптимальный состав 5% Ni/CeO₂-MgO-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃. Проведены исследования активности пилотной партии образцов интегральных сепараторов/интерконнекторов с каталитиче-



Рис. 8. Образец интегрального сепаратора/интерконнектора с каталитическим покрытием Ni/La-Mg-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃.

скими покрытиями Ni/CeO₂-MgO-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃ и Ni/La₂O₃-MgO-($\gamma + 25\chi$)-Al₂O₃ (детонационное напыление носителя с последующей пропиткой) в реакциях риформинга газообразных углеводородов в условиях РКТЭ и планарных ТОТЭ на имитационном стенде (рис. 9). Показана высокая активность покрытий в реакции паровой конверсии метана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и успешно испытаны энергоэффективные конструкции энергоустановок на топливных элементах: 1) с использованием каталитических горелок для риформеров природного газа водяным паром; 2) с внутренним риформингом топлива на основе применения интегральных сепараторов/интерконнекторов с нанесенным каталитическим слоем для прямого каталитического риформинга углеводородов в высокотемпературных топливных элементах.

Исследования проводились в сотрудничестве с Российским федеральным ядерным центром – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров) при поддержке Международного научно-технического центра (проекты № 1678 и 3140р).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки: состояние развития и проблемы // Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология". 2004. № 10. С. 8–14.

- 2 Kesselring J. P. Catalytic combustion // *Advances in Combustion Methods*. London: Academic Press, 1986. P. 238–275.
- 3 Pfefferle L. D., Pfefferle W. C. Catalysis in combustion // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1987. Vol. 29. P. 219–267.
- 4 Ismagilov Z. R. Catalytic combustion for heat production and environmental protection // *Eurasian ChemTech Journal*. 2001. Vol. 3. P. 241–255.
- 5 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А. Катализаторы и процессы каталитического горения // *Хим. промышленность*. 1996. № 3. С. 197–214.
- 6 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A. Fluidized bed catalytic combustion // *Catal. Today*. 1999. Vol. 47. P. 339–346.
- 7 Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Ушаков В. А., Лаусберг М., Мороз Э. М., Исмагилов З. Р. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XIV. Термостабильность системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ*. 1996. Т. 37. С. 124–129.
- 8 Ушаков В. А., Шкрабина Р. А., Корябкина Н. А., Исмагилов З. Р. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XVIII. Термостабильность системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ*. 1997. Т. 38, № 1. С. 133–139.
- 9 Koryabkina N. A., Shkrabina R. A., Ushakov V. A., Ismagilov Z. R. Synthesis of a mechanically strong and thermally stable alumina support for catalysts used in combustion processes // *Catal. Today*. 1996. Vol. 29, No. 1–4. P. 427–431.
- 10 Корябкина Н. А., Шкрабина Р. А., Ушаков В. А., Исмагилов З. Р. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XX. Термостабильность и другие свойства системы $\text{CeO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41, № 5. С. 728–735.
- 11 Цикоза Л. Т., Исмагилов З. Р., Ушаков В. А., Кузнецов В. В., Овсянникова И. А. Исследование реакций и катализаторов сжигания топлив. XXI. Синтез и исследование модифицированных Mn-Al-O -катализаторов для высокотемпературного окисления // *Кинетика и катализ*. 2003. Т. 44, № 6. С. 879–885.
- 12 Пат. RU 2185238 C1, 2002.
- 13 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Sazonov V. A., Tsikozza L. T., Mishanin S. V., Kozhukhar N. G., Russo G., Deutschmann O. Catalytic burner development for fuel cell power plant reformers // *Abstracts of 5th International Workshop on Catalytic Combustion*, Seoul, Korea, April 29–May 1, 2002, P. 128–129.
- 14 Исмагилов З. Р., Керженцев М. А., Сазонов В. А., Цикоза Л. Т., Мишанин С. В., Кожухарь Н. Г., Russo G., Deutschmann O. Разработка катализаторов и каталитических горелок для риформеров энергоустановок на топливных элементах // Тез. доклада на II Всерос. семинаре “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, 29 июня–2 июля 2003 г., Новосибирск, Россия. С. 120–121.
- 15 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Sazonov V. A., Tsikozza L. T., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Ushakov V. A., Mishanin S. V., Kozhukhar N. G., Russo G., Deutschmann O. Design of catalysts and catalytic burners for fuel cell power plant reformer // *Abstracts of XVI International Conference on Chemical Reactors*, December 1–5, Berlin, Germany, 2003. P. 175–178.
- 16 Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Sazonov V. A., Tsikozza L. T., Shikina N. V., Kuznetsov V. V., Ushakov V. A., Mishanin S. V., Kozhukhar N. G., Russo G., Deutschmann O. Study of catalysts for catalytic burners for fuel cell power plant reformers // *Korean J. Chem. Eng.* 2003. Vol. 20, No. 3. P. 461–467.
- 17 Qi Aidu, Peppley Brant, Karan Kunal. Integrated fuel processors for fuel cell application: A review // *Fuel Processing Technology*. 2007. Vol. 88. P. 3–22.
- 18 Mishanin S. V., Malinov V. I., Ismagilov Z. R., Kerzhentsev M. A., Podyacheva O. Y., Ulyanitskiy V. Y., Mitina L. M. Development of an integrated separator for direct reforming of hydrocarbons in high-temperature fuel cells // *Abstracts of XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19*. Vienna, Austria, 2010. P. 520–521.
- 19 Kerzhentsev M. A., Pod'yacheva O. Y., Ismagilov Z. R., Shikina N. V., Mishanin S. V., Ulyanitskiy V. Y. Development of integrated separators with catalytic coatings for internal reforming of hydrocarbons in fuel cells // 11th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI). 01–06 Sep. 2013. Poster 2-T5-174.
- 20 Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Y., Solonenko O. P., Pushkarev V. V., Kuz'min V. I., Ushakov V. A., Rudina N. A. Application of plasma spraying in the preparation of metal-supported catalysts // *Catal. Today*. 1999. Vol. 51, No. 3–4. P. 411–417.