

РАЗРАБОТКА НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТРИ-РИФОРМИНГА МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ

© 2025 Е.В. Матус^{1*}, Е.Н. Коваленко^{1,2}, О.Б. Сухова¹, И.З. Исмагилов¹, А.А. Почтарь¹, А.В. Капишников¹, О.А. Стонкус¹, С.А. Яшник¹, М.А. Керженцев¹, С.Р. Хайрулин¹

¹ Институт катализа СО РАН

просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный технический университет

просп. К. Маркса, 20, Новосибирск, 630073, Россия

* e-mail: matus@catalysis.ru

Статья поступила в редакцию 17.06.2024 г., доработана 09.07.2024 г., принята к публикации 10.07.2024 г.

С целью улучшения эффективности катализаторов для три-риформинга метана исследовано влияние условий предобработки катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на его физико-химические и функциональные свойства. Комплексом методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) установлено, что варьирование состава газовой среды (окислительная, инертная, восстановительная), используемой в ходе предобработки при 800 °С, позволяет регулировать текстурные, структурные и окислительно-восстановительные характеристики катализатора и, как следствие, его функциональные свойства. Показано, что в ряду составов газовой среды, используемой для предобработки катализатора, окислительная → инертная → восстановительная, наблюдается увеличение удельной поверхности, дисперсности активного компонента, но снижение устойчивости образца к реокислению и зауглероживанию. Установлено, что наиболее высокие и стабильные показатели процесса три-риформинга метана (выход H_2 – 86 % при конверсии CH_4 – 95 %) обеспечивает катализатор после предобработки в инертной среде благодаря реализации оптимальной степени взаимодействия металл–носитель и повышению концентрации центров, участвующих в активации CO_2 .

Ключевые слова: метан, три-риформинг, синтез-газ, Ni катализатор, условия термической обработки.

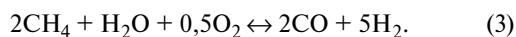
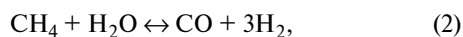
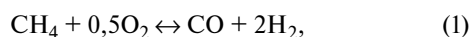
Введение

Синтез-газ — многотоннажный промежуточный продукт химической промышленности, представляет собой смесь газов, основными компонентами которой являются водород и монооксид углерода. В настоящее время мировой объем рынка синтез-газа оценивается в ~261 млн метрических нормальных кубических метров в час со среднегодовым темпом роста ~11 % [1]. Air Products and Chemicals Inc. [2], Air Liquide [3], Linde PLC [4], Maire Tecnimont S.p.A. [5], Technip Energies NV [6] — крупнейшие компании, работающие на рынке синтез-газа. Синтез-газ служит сырьем для производства востребованных химических соединений (аммиака, метанола, водорода,

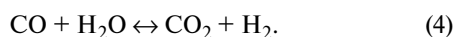
синтетического углеводородного топлива), а также используется в качестве газа-восстановителя железной руды. Он может быть получен из различного углеводородного сырья, включая уголь, нефть, природный газ, попутный нефтяной газ, метан угольных пластов и биомассу [7–14]. Ведущее место среди перечисленных источников углеводородного сырья занимает природный газ, из которого получают ~70 % синтез-газа для производства аммиака и ~80 % — для метанола [15].

В основе промышленных технологий производства синтез-газа из природного газа лежат процессы окислительной конверсии метана — парциальное

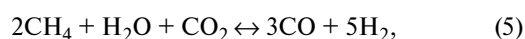
окисление (1), паровой риформинг (2) и автотермический риформинг (3) метана [16]:



Выбор технологии зависит от нескольких параметров: конечный продукт, мощность производства, стоимость и доступность энерго- и сырьевых ресурсов. Мольное соотношение H_2/CO является важной характеристикой синтез-газа, оптимальное значение которой зависит от пути его дальнейшего использования. Например, для процессов химического синтеза, таких как Фишера–Тропша, оптимальное соотношение H_2/CO в синтез-газе составляет 2–2,5, для получения метанола — 2–3, а для производства водорода и аммиака необходимо удалить CO. Регулирование мольного соотношения H_2/CO осуществляют путем выбора способа и условий получения синтез-газа, а также проведением дополнительной стадии — реакции конверсии водяного газа (4):



Определенные преимущества имеют комбинированные процессы риформинга, в частности, автотермический риформинг (3), пароуглекислотный риформинг (5), три-риформинг (6) метана [16–18]:



Они характеризуются высокой энергоэффективностью и возможностью гибкого регулирования теплового эффекта процесса и мольного соотношения H_2/CO в продуктах реакции. Кроме того, использование углекислого газа в качестве кислородсодержащего реагента способствует снижению углеродного следа производства. Примерами реализации в промышленности комбинированных процессов риформинга углеводородного сырья являются технологии паровоздушного риформинга — SynCOR™ (TOPSOE) [19] и пароуглекислотного риформинга — SPARG™ (Haldor-Topsøe) [20], MIDREX™ (Midrex Technologies) [21], DRYREF™ (Linde and BASF) [22]. Промышленными катализаторами риформинга служат нанесенные на оксидные носители никелевые катализаторы, в том числе российских производителей — ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (марки НИАП-03-01(Ш), НИАП-04-02 и К-905-D1) [23] и «Ангарского заво-

да катализаторов и органического синтеза» (марки ГИАП-8, ГИАП-3-6Н, К-87, АКН) [24].

Перспективным процессом для получения синтез-газа является три-риформинг, в котором кислородсодержащими реагентами одновременно служат O_2 , H_2O и CO_2 [17, 25]. Данный процесс реализуется на стадии вторичного риформинга в производстве метанола и аммиака [26, 27]. Помимо вышеперечисленных достоинств комбинированных процессов риформинга, три-риформинг — подходящий процесс для переработки в синтез-газ некондиционных метаносодержащих газов систем шахтной дегазации, свалочного газа и биогаза, отличающихся многокомпонентностью и переменным составом. Процесс три-риформинга проводят при повышенных температурах (700–900 °С) в присутствии никелевых катализаторов на основе индивидуальных (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MgO , CeO_2) и смешанных (MgAl_2O_4 , $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_y$, $\text{CeZrO}_2/\text{MgAl}_2\text{O}_4$) оксидов [17, 28–31]. Известным недостатком никелевых катализаторов риформинга является их постепенная дезактивация в ходе каталитического процесса из-за зауглероживания, спекания или реокисления. Устойчивость катализатора к дезактивации можно повысить за счет стабилизации высокодисперсных частиц никеля [32, 33], модифицирования носителя [34, 35] или промотирования активного компонента [29]. Хорошо зарекомендовал себя подход «exsolution», когда в качестве предшественников наночастиц Ni используются твердые растворы со структурой перовскита, флюорита или шпинели [36, 37]. С помощью этого метода можно получить высокодисперсные частицы никеля и протяженную границу раздела металл/оксид.

Условия предобработки катализаторов также оказывают значительное влияние на активность и стабильность работы образцов, а их оптимизация может улучшить показатели процесса риформинга [38–42]. Как правило, для формирования активного компонента, а именно металлического Ni^0 , катализаторы риформинга перед реакцией активируют путем обработки в восстановительной среде при 500–800 °С в течение 1–4 ч [17, 28–31, 40, 43]. Установлено [40], что процедура обработки образца 10 мас.% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, включающая сушку при 100 °С и восстановление при 500 °С, обеспечивает более высокую устойчивость катализатора к зауглероживанию в процессе углекислотной конверсии метана по сравнению с процедурой обработки: сушка при 100 °С → прокалывание при 500 °С → восстановление при 500 °С, что авторы связывают с различным размером и морфологией час-

тиц Ni^0 . Показано [43] влияние режима предобработки образца 3 мас.% Ni/Al_2O_3 на его кислотно-основные свойства, вследствие чего изменяется характер адсорбции CO_2 и, соответственно, функциональные свойства катализатора в процессе риформинга. Оптимальным выбран режим, состоящий из сушки при 120 °С → прокаливания при 900 °С → восстановления при 700 °С. Выявлено [44], что для образца 20 мас.% $Ni/Mg-Al-O$ с высокой способностью к восстановлению, в отличие от образца 20 мас.% $Co/Mg-Al-O$, возможно исключение стадии восстановительной активации в водородсодержащем газе, поскольку активные центры металлического Ni^0 генерируются под действием реакционной среды. Определено [41, 42], что для углекислотной и пароуглекислотной конверсии метана предобработка катализатора ($Ni-Co/Al_2O_3$, Rh/CeO_2) в среде CO_2 увеличивает активность и устойчивость к дезактивации. В случае катализатора Rh/CeO_2 улучшение показателей процесса связывают с достижением оптимального для активации метана соотношения форм родия с различным электронным состоянием ($Rh^{\delta+}/Rh^0$) в результате CO_2 -индуцированного эффекта сильного взаимодействия активного компонента с носителем [42]. Таким образом, оптимальные условия прокаливания и активации катализаторов зависят от химического состава образцов и условий их дальнейшей эксплуатации. Фирмами-производителями, выпускающими катализаторы для риформинга углеводородного сырья, разработаны специальные марки катализаторов в предвосстановленной форме, что не требует проведения дополнительной процедуры активации катализатора в восстановительной среде на производстве и облегчает запуск процесса. Примером может служить катализатор марки RK-211, для которого восстановление на производственных мощностях TOPSOE™ в сухом водороде при оптимальной температуре приводит к более высокой активности, чем та, которую можно было бы получить при восстановлении в рабочем реакторе [45].

На основании наших ранее проведенных исследований [46–49] можно ожидать, что высокие и стабильные показатели процесса три-рифформинга метана будет обеспечивать катализатор состава $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$. В таком материале Al_2O_3 ответственен за термическую стабильность катализатора, CeO_2 служит кислородным буфером и играет решающую роль в активации молекул O_2 , H_2O и CO_2 , а металлический Ni^0 высокоактивен в активации CH_4 . В данной работе с целью развития методов на-

правленного регулирования физико-химических и функциональных свойств катализаторов конверсии три-рифформинга метана проведено сравнительное исследование текстурных, структурных и восстановительных свойств катализатора $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ в зависимости от условий его предобработки. Выявлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками образцов $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ и их активностью в реакции три-рифформинга метана.

Экспериментальная часть

Для синтеза катализатора $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ носитель, представляющий собой оксид алюминия ($\gamma+\delta-Al_2O_3$ (сфера, 0,4–0,8 мм, АО «СКТБ «Катализатор»), пропитывали по влагоемкости водным раствором, содержащим гексагидрат нитрата никеля (II) (ЗАО «Союзхимпром», х.ч.), гексагидрат нитрата церия (III) (ЗАО «Союзхимпром», ч.д.а.) и моногидрат лимонной кислоты (ЗАО «Союзхимпром», х.ч.). Катализатор сушили под ИК-лампой в течение 24 ч и затем прокаливали в муфельной печи при 500 °С в течение 4 ч (образец $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$). Содержание Ni составляло — 10 мас.%, Ce — 6 мас.%. Перед реакцией осуществляли предобработку катализатора $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ в окислительной (образец $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-O$), инертной (образец $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-I$) или восстановительной (образец $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-B$) газовой среде при 800 °С в течение 1 ч.

Каталитическую активность образцов в реакции три-рифформинга метана исследовали в проточном кварцевом реакторе в температурном диапазоне 150–850 °С, при атмосферном давлении и мольном соотношении компонентов в исходной смеси $CH_4 : O_2 : CO_2 : H_2O : He = 1 : 0,5 : 0,2 : 0,2 : 1,8$. Используемое соотношение компонентов смеси соответствовало оптимальным условиям проведения процесса три-рифформинга для достижения максимальной эффективности каталитической переработки угольного метана в водородсодержащий газ [50].

Показатели каталитической активности образцов (конверсия CH_4 (X_{CH_4}), конверсия CO_2 (X_{CO_2}), выход H_2 (Y_{H_2}), выход CO (Y_{CO}), мольное соотношение H_2/CO) рассчитывали на основе данных газового хроматографического анализа (хроматограф Кристалл 2000М, Россия). Разделение H_2 , He , CO , CO_2 , O_2 , CH_4 проводили на стальной насадочной колонне длиной 2 м, диаметром 3 мм с углем СКТ (детектор — ДТП; газ-носитель — Ar , 30 мл/мин; температура колонки — 130 °С).

Образцы до и после каталитических испытаний исследовали комплексом методов: низкотемпературная адсорбция азота на установке Quadrasorb evo (Quantachrome Instruments, США), рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ARL X'tra (Thermo Fisher Scientific, USA) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (длина волны 1,5418 Å), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) на электронном микроскопе JEM-2200FS (JEOL Ltd., Япония), температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2) по ранее описанным методикам [36]. Устойчивость к реокислению и зауглероживанию образцов определяли по данным термического анализа (термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА)) катализаторов после реакции с использованием прибора STA 449 C Jupiter (NETZSCH-Geratebau GmbH, Германия).

Расчет концентрации реагентов и показателей реакции три-риформинга метана в условиях термодинамического равновесия проводили при помощи программы ИВТАНТЕРМО. В основу алгоритма программы положен метод минимизации свободной энергии Гиббса [51].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости концентрации реагентов и показателей реакции три-риформинга метана в присутствии образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ без предобработки. Для сравне-

ния также приведены расчетные данные в условиях термодинамического равновесия.

Видно, что в низкотемпературной области 150–350 °С концентрация реагентов практически не изменяется. Далее, с увеличением температуры реакции от 350 до 450 °С, концентрация CH_4 снижается от 27 до 22 об.%, а концентрация CO_2 , напротив, возрастает от 4 до 10 об.%. Затем значения концентраций остаются без изменений вплоть до температуры 600 °С. Целевых продуктов реакции (H_2 , CO) в температурной области (150–600 °С) не наблюдается. В высокотемпературном диапазоне 600–850 °С происходит значительное снижение концентраций CH_4 (21 → 0 об.%) и CO_2 (9 → 1 об.%), а также рост концентраций H_2 (0 → 36 об.%) и CO (0 → 20 об.%). Аналогичным образом с увеличением температуры изменяются и показатели (конверсия CH_4 и выходы H_2 , CO) реакции три-риформинга метана (см. рис. 1, б). До температуры 350 °С конверсии реагентов и выхода продуктов не наблюдается. В области температур 400–600 °С конверсия метана невысока и составляет 22–27 %, а отрицательная конверсия углекислого газа и отсутствие продуктов риформинга свидетельствуют о том, что в этой области происходит реакция полного окисления метана. Наблюдаемое значение конверсии определяется количеством кислорода в исходной смеси. При полной конверсии кислорода расчетное значение конверсии метана по реакции полного окисления составляет ~25 %, что хорошо согласуется с полученными данными. Начиная с 600 °С, значения конверсий реагентов и выходов продуктов увеличиваются с увеличением температуры реакции,

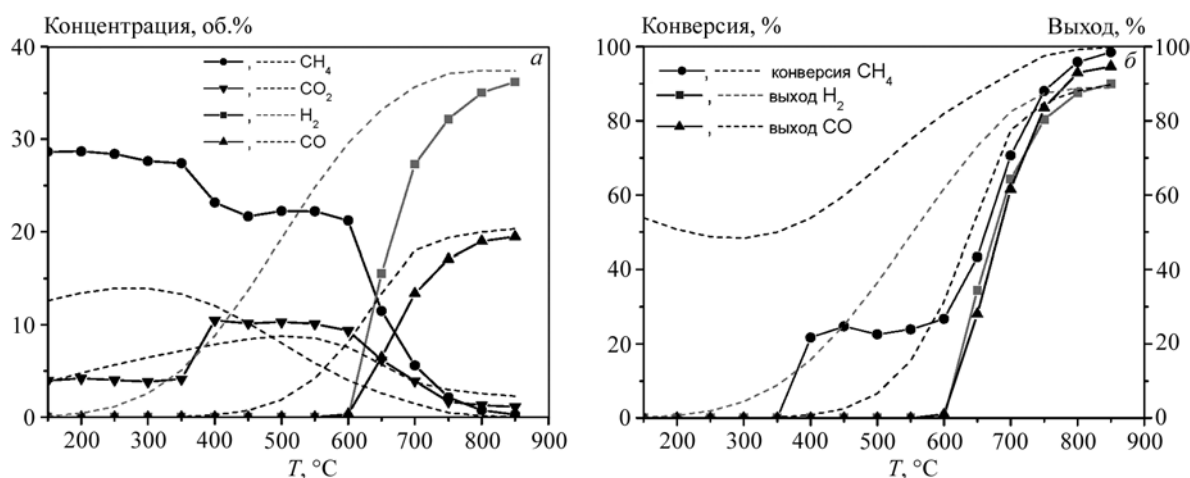


Рис. 1. Температурные зависимости концентрации реагентов (а) и показателей (б) реакции три-риформинга метана. Сплошные линии – экспериментальные данные, катализатор – $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$; штриховые линии – расчетные данные в условиях термодинамического равновесия

достигая при 850 °С величин, близких к равновесным значениям: $X_{\text{CH}_4} = 99\%$, $Y_{\text{H}_2} = 90\%$, $Y_{\text{CO}} = 95\%$, мольное соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1,8$. В температурном диапазоне ($T < 800\text{ °C}$) значения показателей реакции ниже возможных в условиях термодинамического равновесия (см. рис. 1, б).

Образцы катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после различных термообработок были исследованы в длительных экспериментах (24 ч) при 800 °С. Как следует из данных рис. 2, условия предобработки влияют на значения показателей процесса три-риформинга и характер их изменения во времени. Для образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ все показатели процесса, за исключением конверсии CO_2 , увеличиваются с увеличением продолжительности реакции: X_{CH_4} от 72 до 88 %, $Y_{\text{H}_2} - 63 \rightarrow 80\%$, $Y_{\text{CO}} - 62 \rightarrow 77\%$, $\text{H}_2/\text{CO} -$

$1,8 \rightarrow 2,0$. Конверсия углекислого газа, напротив, снижается: X_{CO_2} с 20 до 6 %. Обработанный в инертной среде образец $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ обеспечивает стабильные во времени показатели процесса, значения которых через 24 ч составляют: $X_{\text{CH}_4} = 95\%$, $Y_{\text{H}_2} = 86\%$, $Y_{\text{CO}} = 88\%$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,9$. Исключение составляет конверсия CO_2 , значения которой со временем снижаются от 65 до 34 %. В случае образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ конверсия метана (~92 %) и выход водорода (~82 %) практически не изменяются с увеличением продолжительности реакции, а значения конверсии CO_2 (33 \rightarrow 10 %) и выхода CO (87 \rightarrow 78 %) снижаются, что закономерно приводит к росту мольного соотношения H_2/CO (1,9 \rightarrow 2,0) в ходе реакции. Конверсия реагентов и выход целевых продуктов увеличиваются в следующем ряду газовых

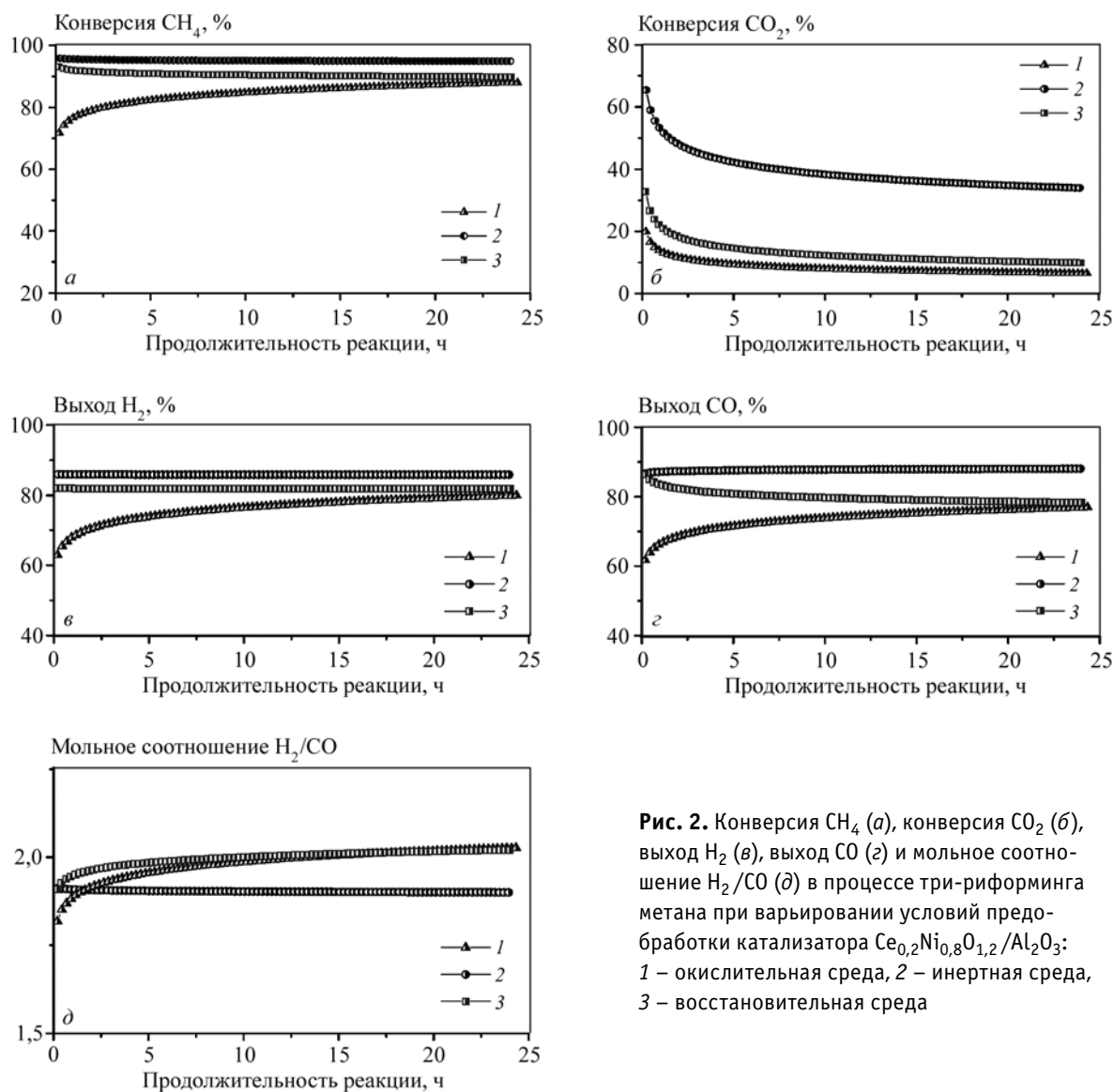


Рис. 2. Конверсия CH_4 (а), конверсия CO_2 (б), выход H_2 (в), выход CO (г) и мольное соотношение H_2/CO (д) в процессе три-риформинга метана при варьировании условий предобработки катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – окислительная среда, 2 – инертная среда, 3 – восстановительная среда

сред, используемых для предобработки, — окислительная < восстановительная < инертная, а наиболее стабильные во времени показатели процесса наблюдаются при предобработке в инертной среде, наименее — в восстановительной. Концентрация водорода в продуктах реакции составляет 31—35 об.%.
 Для выявления причин наблюдаемой зависимости параметров три-риформинга метана от условий предобработки образцы до и после испытаний были исследованы комплексом физико-химических методов (см. таблицу, рис. 3—6). Как было показано ранее [49], образец до предобработки $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ представляет собой мезопористый материал, включающий в свой состав фазы носителя γ - и δ - Al_2O_3 , на поверхности кристаллитов которых обнаружены различные формы стабилизации катионов церия и никеля. Церий и никель находятся как в виде одиночных атомов, допирующих носитель, так и в виде кристаллитов малого размера (1,5—4 нм), состоящих из CeO_2 , NiO с разупорядоченной структурой и высокодефек-

тного твердого раствора замещения $Ce_xNi_{1-x}O_y$, на поверхности носителя.

После предобработки при 800 °С образцы сохраняют мезопористую структуру, о чем свидетельствуют полученные изотермы адсорбции типа IVa с петлей гистерезиса типа H2 (рис. 3, а) по номенклатуре ИЮПАК [52]. Пористая структура представлена мезопорами преимущественно размером 10—20 нм (рис. 3, б). Независимо от состава газовой среды, используемой для предобработки, средний диаметр пор составляет ~16 нм, объем пор ~0,3 см³/г. Удельная поверхность слабо зависит от состава газовой среды и находится в диапазоне 79—85 м²/г. Незначительное снижение удельной поверхности (на ~10 %) и увеличение среднего диаметра пор (на ~15 %) по сравнению с характеристиками для образца до предобработки может свидетельствовать о частичной блокировке наиболее тонких пор материала в результате интенсификации процессов спекания при повышении температуры. После 24 ч процесса три-риформинга

Физико-химические свойства катализаторов $Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$ до (1) и после (2) реакции три-риформинга метана

Образец	Этап	Текстурные свойства			Структурные свойства		
		$S_{ВЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$D_{пор}$, нм	Фазовый состав	Параметр эл. ячейки, Å	ОКР, нм
$Al_2O_3^*$	—	108	0,44	14,0	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3	7,900	—
$Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3$	1	89	0,32	14,2	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2 NiO	7,914 — —	— — —
$Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-O$	1	79	0,32	16,4	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2	7,955 5,404	— 5
	2	68	0,34	19,7	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2 Ni	7,906 5,393	— 3 26
$Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-И$	1	84	0,34	16,3	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2	7,947 5,387	— 4
	2	72	0,33	18,5	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2 Ni	7,906 5,387	— 3 20
$Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al_2O_3-B$	1	82	0,33	16,0	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2 Ni	7,907 5,387	— 3 6
	2	75	0,33	17,8	($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 CeO_2 Ni	7,906 5,378	— 4 14

* Температура прокаливания носителя — 850 °С.

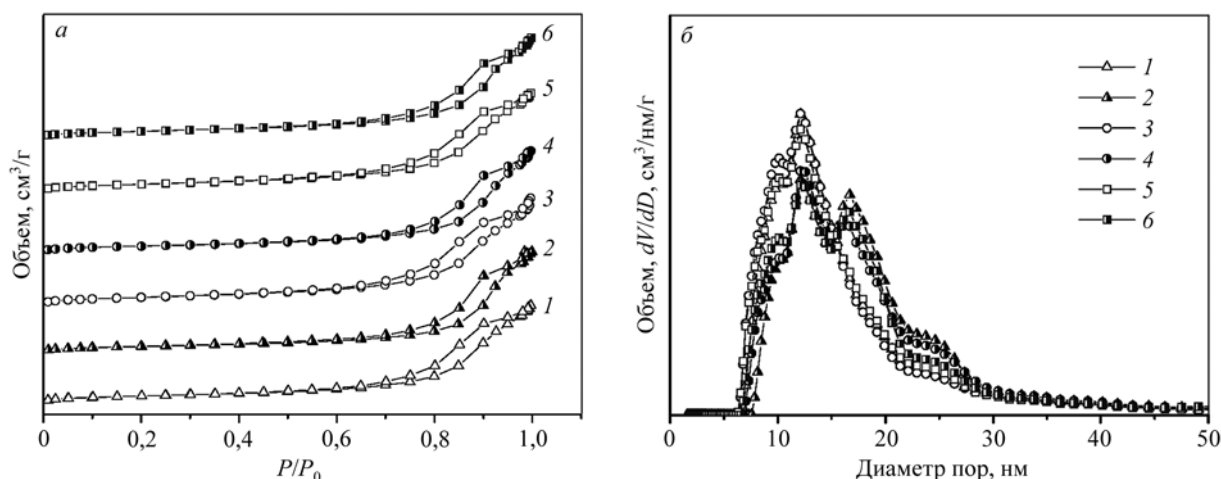


Рис. 3. Изотермы адсорбции (а) и распределение пор по размерам (б) образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ (1, 2), $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ (3, 4) и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-В}$ (5, 6) до (1, 3, 5) и после (2, 4, 6) реакции три-риформинга метана. Изотермы сорбции-десорбции азота смещены по оси Y (для удобства сравнения)

метана данная тенденция усиливается, по-видимому, из-за длительного воздействия на материал при 800°C компонентов реакционной среды, особенно паров воды. При сохранении мезопористости, для образцов после испытаний наблюдается умеренное снижение удельной поверхности (на $\sim 15\%$) и увеличение среднего диаметра пор (на $\sim 20\%$). В большей степени это проявляется для образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ (см. таблицу).

Согласно результатам исследования образцов методом РФА, до предобработки катализатор $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ включает в свой состав фазы носителя, представляющего собой смесь двух модификаций (γ - и δ -) оксида алюминия, в следовых количествах фазу на основе оксида церия (IV) кубической модификации структуры флюорита и фазу оксида никеля (II). Несколько более высокое значение формального параметра ячейки оксида алюминия для образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ по сравнению со значением для немодифицированного носителя ($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 ($7,914$ против $7,900 \text{ \AA}$) может указывать на взаимодействие оксида алюминия с оксидом никеля с образованием твердого раствора на основе шпинельной структуры. Видно (см. таблицу), что состав газовой среды при предобработке оказывает значительное влияние на структурные свойства образцов. Для образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ регистрируются фазы носителя γ - и δ - Al_2O_3 и фаза CeO_2 с размером ОКР, не превышающим 5 nm . Формальный параметр ячейки оксида алюминия в результате предобработки увеличивается ($7,914 \rightarrow \sim 7,950 \text{ \AA}$), что свидетельствует об образовании твердого раствора Ni-Al-O на базе шпинельной структуры оксида алюминия. После катали-

тических испытаний в этих образцах дополнительно к фазам ($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 и CeO_2 появляется фаза металлического никеля (Ni^0) с размером ОКР $\sim 20\text{--}25 \text{ nm}$. При этом формальный параметр ячейки оксида алюминия уменьшается ($7,950 \rightarrow \sim 7,906 \text{ \AA}$), что может быть связано с выходом части катионов никеля из твердого раствора Ni-Al-O с образованием частиц металлического никеля под действием реакционной среды, содержащей газы-восстановители (CH_4 , H_2). В отличие от образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$, фазовый состав образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-В}$ одинаков до и после испытаний и включает фазы ($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 , CeO_2 и Ni^0 (см. таблицу). При этом размер ОКР фазы CeO_2 постоянен и не превышает 5 nm , а фазы Ni^0 значительно возрастает после испытаний ($6 \rightarrow 14 \text{ nm}$). Отметим, что после обработки образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ в восстановительной среде при 800°C в течение 1 ч их фазовый состав аналогичен фазовому составу образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-В}$, но ОКР Ni^0 несколько выше (9 против 6 nm).

Для более детального исследования структурных свойств образцы были исследованы методом ПЭМ (рис. 4). В образцах $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ основная часть никеля и церия распределена равномерно на поверхности оксида алюминия. Неоднородность контраста носителя на темнопольных снимках этих образцов, полученных в сканирующем режиме с использованием детектора высокоугловых рассеянных электронов, объясняется, в согласии с данными РФА, внедрением никеля в состав носителя с формированием дисперсных ($2\text{--}4 \text{ nm}$) частиц твердого раствора Ni-Al-O (рис. 4, а, б). Как

видно из данных ПЭМ, в обоих образцах также присутствуют отдельные частицы NiO размером около 10–15 нм, причем чаще всего они локализованы в

контакте с наночастицами CeO₂ меньшего размера (3–7 нм). В случае образца Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-B на снимках ПЭМ видны мелкие никель-содержащие

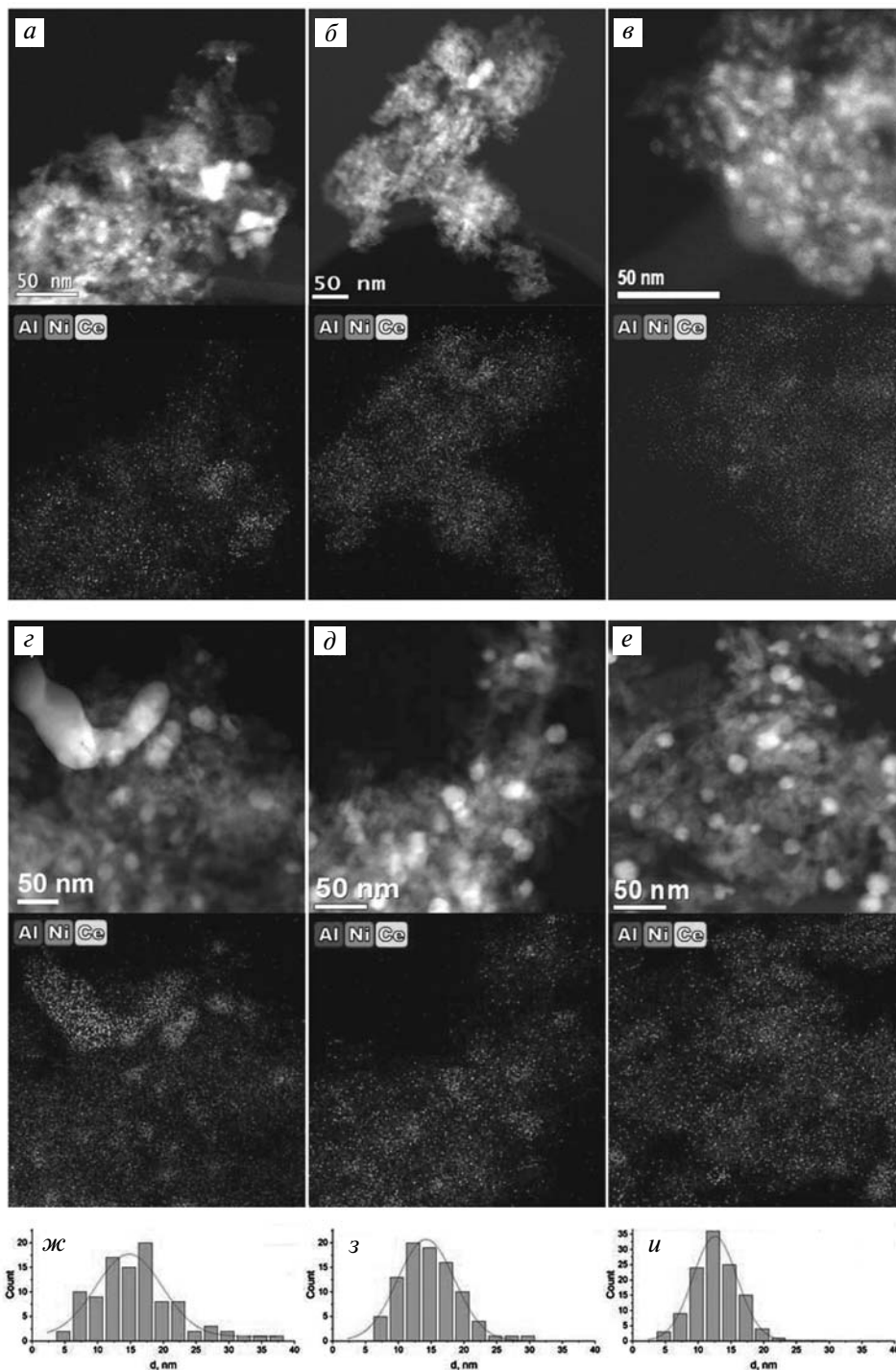
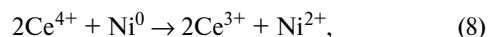
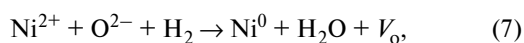


Рис. 4. Снимки участков образцов Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O (а, з), Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И (б, д) и Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-В (в, е) до (а–в) и после (з–е) реакции, полученные методом темнопольной СПЭМ с регистрацией высокоугловых рассеянных электронов, и соответствующие EDX-картирования, показывающие распределение алюминия (синий), никеля (красный) и церия (зеленый) в выбранных участках. Распределения частиц Ni по размерам в образцах Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O (ж), Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И (з) и Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-В (и) после реакции

частицы (средний размер ~ 5 нм), а церий равномерно распределен на поверхности оксида алюминия (рис. 4, *в*). По данным ПЭМ образцы после испытаний имеют схожие друг с другом структурные свойства (рис. 4, *з–е*). На поверхности носителя наблюдаются частицы Ni со средним размером 15,9 нм в образце $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$, 14,7 нм в образце $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ и 12,7 нм в образце $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ (распределения частиц по размерам показаны на рис. 4, *ж–и*). Для частиц характерна структура типа core-shell вследствие окисления поверхностного слоя частиц на воздухе. Церий преимущественно равномерно распределен по поверхности оксида алюминия, также присутствуют отдельные наночастицы и их агломераты размером до 20–50 нм.

Поскольку формирование каталитически активного компонента Ni^0 происходит при взаимодействии $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с водородом на этапе предобработки катализатора (образец $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$) или с CH_4 и H_2 (образцы $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$) на начальных этапах реакции, важной характеристикой является восстанавливаемость катализатора. Исследование методом ТПВ- H_2 показало (рис. 5), что восстанавливаемость образцов зависит от условий их предобработки. В случае образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$ во всем температурном диапазоне не наблюдается поглощения водорода, что свидетельствует о полном восстановлении катионов никеля в ходе предобработки в восстановительной среде. Для остальных образцов можно выделить низко- ($T < 350$ °C), средне- ($350 < T < 650$ °C) и высокотемпературные ($T > 650$ °C) области поглощения водорода, которые, согласно литературным данным [53–58], можно соответственно отнести к восстановлению:

1) катионов металлов, входящих в состав структур [Ni-O-Ce], локализованных на поверхности твердого раствора или на границе раздела мелких частиц NiO и кристаллитов CeO_2 , по реакциям:



где V_{O} — кислородная вакансия;

2) катионов Ni^{2+} как в составе твердого раствора, так и в составе NiO частиц;

3) катионов Ce^{4+} в объеме CeO_2 или твердого раствора $\text{Ce}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_y$ и катионов Ni^{2+} , стабилизированных в составе поверхностного твердого раствора на базе шпинельной структуры оксида алюминия.

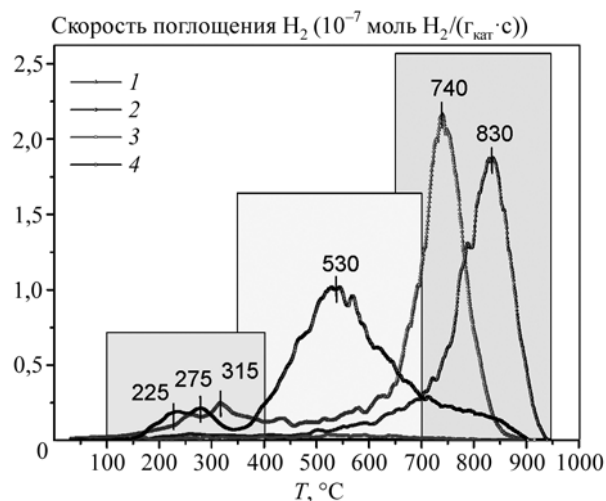


Рис. 5. ТПВ- H_2 профили катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при варьировании условий его предобработки: 1 – окислительная среда; 2 – инертная среда; 3 – восстановительная среда; 4 – без предобработки

Следовательно, образец без предобработки поглощает водород в основном в среднетемпературной области, что свидетельствует о восстановлении катионов Ni^{2+} как в составе твердого раствора, так и в составе NiO частиц. Восстановление катионов никеля под действием реакционной среды, по-видимому, происходит в более высокотемпературной области ($T > 600$ °C), на что косвенно указывает температура начала образования продуктов риформинга — 650 °C (см. рис. 1).

Для образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ в профиле кривой ТПВ сохраняется низкотемпературное поглощение водорода, но основной максимум поглощения смещается в высокотемпературную область ($530 \rightarrow 740$ °C). После предобработки в инертной среде водород поглощается только в высокотемпературной области, температура максимума поглощения составляет 830 °C. Отсутствие поглощения в низкотемпературной области для образца $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$, по-видимому, обусловлено увеличением мольного соотношения $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в ходе предобработки. Выявленный характер восстановления для образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-O}$ и $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И}$ указывает на реализацию в них сильной степени взаимодействия между активным компонентом и носителем, вплоть до образования твердого раствора, что хорошо согласуется с данными РФА (см. таблицу).

На рис. 6 представлены результаты термического анализа катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после испытаний в процессе три-риформинга метана при варьировании условий его предобработки.

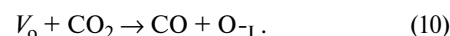
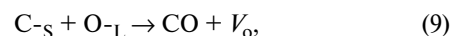
Для всех исследуемых образцов после каталитических испытаний при их взаимодействии с воздухом при повышенной температуре происходит ряд процессов:

1) потеря массы (1,3—2,0 мас.%) в интервале температур 25—220 °С, которая сопровождается эндотермическим эффектом ($T_{ДТА1} = 85\text{--}90$ °С) и обусловлена десорбцией воды;

2) увеличение массы (1,3—1,6 мас.%) в интервале температур 200—550 °С, которое происходит с экзотермическим эффектом ($T_{ДТА2} = 220\text{--}550$ °С) и обусловлено окислением металлического никеля ($2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$);

3) потеря массы (0,1—0,2 мас.%) в интервале температур 550—800 °С, которая обусловлена окислением углеродистых отложений ($\text{C}_x\text{H}_y + \text{O}_2 = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$). Степень восстановленности (оценка доли Ni^0 , %) и устойчивость к реокислению (оценка по $T_{ДТА2}$, °С) образцов зависят от условий их предобработки.

Так, в ряду образцов $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-В} \rightarrow \text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И} \rightarrow \text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-О}$ наблюдается тенденция к возрастанию как степени восстановленности образцов (48 % < 52 % < 59 %), так и устойчивости к реокислению (335 °С < 350 °С < 390 °С). Данные характеристики образцов коррелируют с дисперсностью фазы металлического Ni^0 (см. таблицу). Более крупные частицы никеля более устойчивы к реокислению и, соответственно, такие образцы характеризуются более высокой степенью восстановленности. Степень зауглероживания, напротив, уменьшается в ряду $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-В} > \text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-И} > \text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-О}$. Из полученной зависимости следует, что степень зауглероживания выше для образца с наиболее низким средним размером частиц Ni^0 . Известно, что при прочих равных условиях скорость зауглероживания и структура/морфология углеродных отложений зависят от размера частиц Ni^0 [59]. Показано, что количество углерода незначительно для кристаллитов Ni размером менее 10 нм и более 100 нм и максимально для частиц Ni размером 20—30 нм [60]. При этом на частицах Ni среднего размера (20—45 нм) преобладает образование углерода в виде нанотрубок, а на мелких частицах (< 10 нм) обычно обнаруживается аморфный углерод [59, 60]. Удаление углеродистых отложений может происходить в результате реакции углерода (C-S) с мобильным решеточным кислородом (O-L) носителя с образованием кислородных вакансий (V_o), с которыми взаимодействуют кислородсодержащие реагенты, например CO_2 , восстанавливая пул O-L [60]:



Соответственно, на скорость этого пути удаления углерода влияют окислительно-восстановительные свойства носителя и размер границы раздела металл—носитель, через которую происходит миграция форм кислорода от носителя к поверхности частиц Ni.

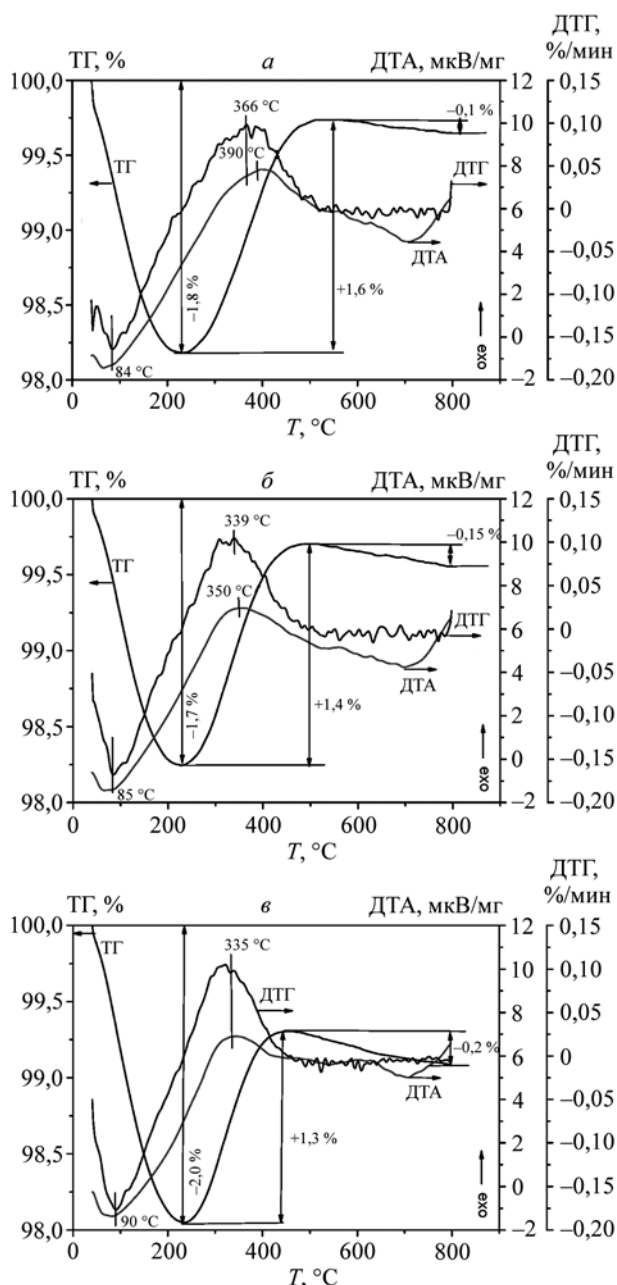
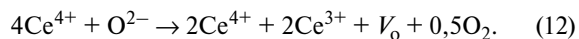
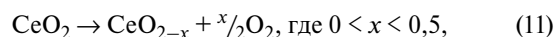


Рис. 6. Термический анализ катализатора $\text{Ce}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{1,2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ после испытаний в процессе три-рифторинга метана при варьировании условий его предобработки: а – окислительная среда; б – инертная среда; в – восстановительная среда

В нашем случае, вероятно, различия в устойчивости к зауглероживанию определяются концентрацией Ni-частиц. В случае предобработки водородом в катализаторе формируются высокодисперсные частицы Ni⁰, которые при взаимодействии с реакционной средой могут участвовать как в целевых реакциях, так и в побочных реакциях образования углеродистых отложений. При предобработке в окислительной или инертной среде только под действием реакционной среды постепенно формируются активные частицы Ni⁰, которые отличаются меньшей дисперсностью. Данный эффект более выражен для образца Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O.

Таким образом, при одинаковом химическом составе образцов функциональные свойства катализатора лучше в случае его предобработки в инертной среде. Варьирование условий предобработки катализатора позволяет регулировать степень взаимодействия металл—носитель и обеспечивает различные текстурные, структурные и восстановительные свойства. При реализации сильного взаимодействия металл—носитель, т.е. в присутствии образцов Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O и Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И наблюдаются более стабильные показатели процесса три-риформинга метана. Более низкая активность образца Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O среди изученных образцов может быть связана с низкой концентрацией Ni⁰ активных центров из-за 1) трудной восстанавливаемости катионов никеля, стабилизированных в составе твердого раствора на базе шпинельной структуры оксида алюминия (см. рис. 5); 2) низкой дисперсности активного компонента (см. таблицу). Катионы никеля, стабилизированные в составе твердого раствора Ni-Al-O, постепенно восстанавливаются под действием реакционной среды, и увеличение концентрации активных центров Ni⁰ приводит к улучшению показателей процесса три-риформинга с увеличением продолжительности реакции (см. рис. 2). Этим же, по-видимому, можно объяснить и его более высокую устойчивость к образованию углеродистых отложений. По структурным и текстурным характеристикам катализатор Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И близок к образцу Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-O, однако его активация под действием реакционной среды происходит быстрее — показатели активности высокие с первых часов процесса. Отличительной особенностью Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И является то, что в его присутствии наблюдается высокая конверсия CO₂. Можно предположить, что в результате обработки в инертной среде происходит увеличение concentra-

ции кислородных вакансий, участвующих в активации CO₂ (см. реакцию (10)), по реакциям:



В пользу этого предположения указывает отсутствие для образца Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И поглощения водорода в низкотемпературной области по данным ТПВ-H₂. Соответственно, повышение концентрации центров, участвующих в активации CO₂, способствует на начальных этапах реакции эффективной конверсии CO₂ и достижению состава реакционной среды, облегчающей формирование каталитически активных частиц Ni⁰.

Сравнение функциональных характеристик образца Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃-И с указанными в литературе свойствами Ni образцов в реакции три-риформинга метана показало, что разработанный катализатор обладает сопоставимой активностью и отличается более высокой устойчивостью к зауглероживанию [17]. Следует отметить, что в случае промышленной реализации процесса три-риформинга метана необходима оптимизация формы и размера зерна катализатора для обеспечения максимальной степени использования внутренней поверхности катализатора и снижения гидравлического сопротивления слоя катализатора.

Заключение

Проведен сопоставительный анализ физико-химических характеристик и функциональных свойств катализатора Ce_{0,2}Ni_{0,8}O_{1,2}/Al₂O₃ для три-риформинга метана в зависимости от состава газовой среды, используемой для предобработки при 800 °С. Показано, что в реакции три-риформинга метана максимальная активность и стабильность достигаются при предобработке катализатора в инертной среде. Катализатор обеспечивает высокие показатели процесса три-риформинга в течение 24 ч реакции: X_{CH₄} = 95 %, Y_{H₂} = 86 %, Y_{CO} = 88 %, H₂/CO = 1,9. На основании данных комплекса физико-химических методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) установлено, что в ряду составов газовой среды, используемой при предобработке катализатора: окислительная → инертная → восстановительная, наблюдается увеличение удельной поверхности, дисперсности активного компонента, но

снижение устойчивости образца к реокислению и зауглероживанию. Выявлено, что улучшение функциональных характеристик достигается за счет реализации оптимальной степени взаимодействия металл—носитель и повышения концентрации центров, участвующих в активации CO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0033).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «ВТАН» НГУ за предоставление доступа к измерительному оборудованию.

Литература

1. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/syngas-market> (дата обращения 05.06.2024).
2. <https://www.airproducts.com/> (дата обращения 05.06.2024).
3. <https://www.airliquide.com/> (дата обращения 05.06.2024).
4. <https://www.linde.com/> (дата обращения 05.06.2024).
5. <https://www.groupmaire.com/en/> (дата обращения 05.06.2024).
6. <https://www.ten.com/en/markets/low-carbon-ammonia> (дата обращения 05.06.2024).
7. Yin J., Su S., Bae J.S., Yu X.X., Cunnington M., Jin Y. // *Energy and Fuels*. 2020. V. 34. P. 655—664. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03076>
8. Ahmed U., Hussain M.A., Bilal M., Zeb H., Zahid U., Onaizi S.A., Jameel A.G.A. // *Sustain*. 2021. V. 13. P. 1—15. <https://doi.org/10.3390/su131910724>
9. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В., Никитин А.В., Фокин И.Г. // *Химическая физика*. 2021. Т. 40. С. 46—54. <https://doi.org/10.31857/s0207401x21050034>
10. Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Вутолкина А.В., Гушин П.А., Винокуров В.А., Куликов Л.А., Егзарьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Готов А.П. // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. С. 763—787. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060018>
11. Baltusaitis J., Luyben W.L. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. P. 2100—2111. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00368>
12. Gao Y., Wang M., Raheem A., Wang F., Wei J., Xu D., Song X., Bao W., Huang A., Zhang S., Zhang H. // *ACS Omega*. 2023. V. 8. P. 31620—31620. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c03050>
13. Потемкин Д.И., Усков С.И., Горлова А.М., Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Брайко А.С., Рогожников В.Н., Снытников П.В., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Пименов А.А., Собянин В.А. // *Катализ в промышленности*. 2020. Т. 20. № 3. С. 184—189. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-3-184-189>
14. Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., Зимин Я.С. // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91. С. 713—720. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20>
15. Levi P.G., Cullen J.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. P. 1725—1734. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04573>
16. Пинаева Л.Г., Носков А.С. // *Катализ в промышленности*. 2021. Т. 21. № 5. С. 308—330. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-5-308-330>
17. Alli R.D., de Souza P.A.L., Mohamedali M., Virla L.D., Mahinpey N. // *Catal Today*. 2023. V. 407. P. 107—124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.006>
18. Amin A. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2024. V. 65. P. 271—291. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.372>
19. <https://www.topsoe.com/products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr> (дата обращения 05.06.2024).
20. Mortensen P.M., Dybkjær I. // *Appl. Catal. A Gen.* 2015. V. 495. P. 141—151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022>
21. <https://www.midrex.com/technology/midrex-process/> (дата обращения 05.06.2024).
22. <https://www.engineering.linde.com/dryref> (дата обращения 05.06.2024).
23. <http://niar-kt.ru/> (дата обращения 05.06.2024).
24. <http://azkios.ru/product.files/konver.htm> (дата обращения 05.06.2024).
25. Jang J., Han M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. P. 9139—9155. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.266>
26. https://rapu.ru/upload/guide_its_ndt_2_2019.pdf (дата обращения 08.07.2024).
27. https://makston-engineering.ru/f/metanol_sravnenie_tehnologii.pdf?dl=1 (дата обращения 08.07.2024).
28. Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N. // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 445—446. P. 61—68. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.015>
29. Izquierdo U., Barrio V.L., Requies J., Cambra J.F., Güemez M.B., Arias P.L. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2013. V. 38. P. 7623—7631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>
30. Schmal M., Toniolo F.S., Kozonoe C.E. // *Appl. Catal. A Gen.* 2018. V. 568. P. 23—42. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.017>
31. Pham X.H., Ashik U.P.M., Hayashi J.I., Pérez Alonso A., Pla D., Gómez M., Minh D.P. // *Appl. Catal. A Gen.* 2021. V. 623. Art. 118286. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118286>
32. García-vargas J.M., Valverde J.L., Lucas-Consuegra A., Gómez-Monedero B., Sánchez P., Dorado F. // *Appl. Catal. A Gen.* 2012. V. 431—432. P. 49—56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.016>
33. Pino L., Vita A., Laganà M., Recupero V. // *Appl. Catal. B Environ.* 2014. V. 148—149. P. 91—105. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.043>
34. Lino A.V.P., Rodella C.B., Assaf E.M., Assaf J.M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 8418—8432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.002>
35. Lucrédio A.F., Assaf J.M., Assaf E.M. // *Fuel Process. Technol.* 2012. V. 102. P. 124—131. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.020>
36. Matus E., Sukhova O., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Yashnik S., Ushakov V., Stonkus O., Gerasimov E., Nikitin A., Bharali P., Ismagilov Z. // *Catalysts*. 2022. V. 12. Art. 1493. <https://doi.org/10.3390/CATAL12121493>
37. Sun X., Chen H., Yin Y., Curnan M.T., Han J.W., Chen Y., Ma Z. // *Small*. 2021. V. 17. P. 1—37. <https://doi.org/10.1002/smll.202005383>
38. Matus E.V., Ismagilov I.Z., Yashnik S.A., Ushakov V.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 33352—33369. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.011>
39. Керженцев М.А., Матус Е.В., Рундау И.А., Кузнецов В.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. //

- Кинетика и катализ. 2017. V. 614—622. <https://doi.org/10.7868/S0453881117050112>
40. Juan-Juan J., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J. // *Appl. Catal. A Gen.* 2009. V. 355. P. 27—32. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.058>
41. Zhao J., Zhou W., Ma J. // *Chinese J. Catal.* 2013. V. 34. P. 1826—1832. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.031>
42. Gangarajula Y., Hong F., Li Q., Jiang X., Liu W., Akri M., Su Y., Zhang Y., Li L., Qiao B. // *Appl. Catal. B Environ.* 2024. V. 343. Art. 123503. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123503>
43. Al-Fatesh A.S.A., Fakeeha A.H. // *J. Saudi Chem. Soc.* 2012. V. 16. P. 55—61. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2010.10.020>
44. Muñoz M., Moreno S., Molina R. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. V. 39. P. 10074—10089. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.131>
45. <https://www.topsoe.com/our-resources/knowledge/our-products/catalysts/rk-211?hsLang=en> (дата обращения 05.06.2024).
46. Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Nikitin A.P., Sozinov S.A., Ismagilov Z.R. // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2023. V. 25. P. 103—113. <https://doi.org/10.18321/ectj1500>
47. Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov I., Nikitin A., Sozinov S., Ismagilov Z. // *Energies.* 2023. V. 16. № 7. Art. 2993. <https://doi.org/10.3390/en16072993>
48. Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Nikitin A.P., Sozinov S.A., Ismagilov Z.R. // *Eurasian Chem.-Technol. J.* 2024. V. 26. P. 3—14. <https://doi.org/10.18321/ectj1559>
49. Матус Е.В., Коваленко Е.Н., Капишников А.В., Леонова А.А., Никитин А.П., Стонкус О.А., Ушаков В.А., Яшник С.А., Сухова О.Б., Керженцев М.А. // *Журнал структурной химии.* 2024. Т. 65. Art. 131836. https://doi.org/10.26902/JSC_id131836
50. Сальников А.В., Матус Е.В., Керженцев М.А., Хайрулин С.П. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2024. Т. 32. С. 397—405. <https://doi.org/10.15372/KhUR2024569>
51. Zhu J., Zhang D., King K.D. // *Fuel* 2001. V. 80. P. 899—905. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00165-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00165-4)
52. Sing K.S.W. // *Pure Appl. Chem.* 1985. 57. P. 603—619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
53. Lamonier C., Ponchel A., D’Huysser A., Jalowiecki-Duhamel L. // *Catal. Today.* 1999. V. 50. P. 247—259. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00507-0)
54. Jalowiecki-Duhamel L., Zarrou H., D’Huysser A. // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2008. V. 33. P. 5527—5534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.031>
55. Deng J., Chu W., Wang B., Yang W., Zhao X.S. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 851—862. <https://doi.org/10.1039/C5CY00893J>
56. Fang W., Pirez C., Paul S., Capron M., Jobic H., Dumeignil F., Dr. Louise Jalowiecki-Duhamel // *ChemCatChem* 2013. V. 5. P. 2207—2216. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300087>
57. Shan W., Luo M., Ying P., Shen W., Li C. // *Appl. Catal. A Gen.* 2003. V. 246. P. 1—9. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00659-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00659-2)
58. Jiménez-González C., Boukha Z., Rivas B., José J., Ángel M., González-Velasco J.R., Gutiérrez-Ortiz J.I., López-Fonseca R. // *Appl. Catal. A Gen.* 2013. V. 466. P. 9—20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.017>
59. Damaskinos C.M., Zavašnik J., Djinović P., Efstathiou A.M. // *Appl. Catal. B Environ.* 2021. V. 296. Art. 120321. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120321>
60. Fonseca R.O., Ponseggi A.R., Rabelo-Neto R.C., Simões R.C.C., Mattos L.V., Noronha F.B. // *J. CO₂ Util.* 2022. V. 57. Art. 101880. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101880>