

НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2022 г. А. С. Локтев^{1,*}, И. Е. Мухин², М. А. Быков³, А. А. Садовников¹,
А. К. Осипов¹, А. Г. Дедов^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

² Российский государственный университет нефти и газа (Научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 15 октября 2021 г.

После доработки 14 января 2022 г.

Принята к публикации 23 марта 2021 г.

Разработаны эффективные катализаторы кислородной (ККМ) и углекислотной конверсии метана (УКМ) в синтез-газ с выходом более 90%. Методами рентгеновской дифрактометрии (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что катализаторы, образовавшиеся из предварительно синтезированных материалов состава SmCoO_3 и $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, являются эффективными катализаторами ККМ и УКМ и содержат наноразмерные частицы металлических кобальта, никеля, а также и оксиды самария или празеодима. Использованная методика синтеза SmCoO_3 позволила получить катализатор УКМ и ККМ, более селективный в образовании синтез-газа, чем катализаторы аналогичного состава, полученные с использованием цитратного метода. Показано, что предвосстановленный водородом $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ является более эффективным катализатором кислородной конверсии метана по сравнению с образцом, восстановленным в потоке реагентов.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальт, никель, перовскиты, оксид самария, оксид празеодима

DOI: 10.31857/S0028242122030078, **EDN:** IEJNLI

Каталитическая конверсия метана в синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$) относится к числу важнейших процессов получения водорода и ряда ценных продуктов нефтехимии [1–11]. До 70% затрат в производстве продуктов нефтехимии из метана связано с реализацией стадии получения синтез-газа. Поэтому усовершенствование процесса получения синтез-газа является крайне актуальной задачей.

Основа промышленного процесса получения синтез-газа – паровая конверсия метана (ПКМ) – эндотермический процесс, позволяющий получать продукт с высоким содержанием водорода. Достоинства другого известного процесса получения синтез-газа – кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичность и состав синтез-газа, удобный для последующей переработки в ценные

продукты нефтехимии. Процесс получения синтез-газа углекислотной конверсией метана (УКМ) привлекает возрастающее внимание как эффективный способ утилизации двух основных парниковых газов [6, 7].

Конверсия метана с использованием нескольких окислителей – H_2O , O_2 и CO_2 [8–10] позволяет варьировать тепловой эффект процесса и состав синтез-газа. ККМ – реакция экзотермическая, может протекать в автотермическом режиме, а ПКМ и УКМ – сильно эндотермические реакции. Согласно термодинамическим расчетам, во всех трех процессах добиться высоких значений конверсии CH_4 и селективности по CO и H_2 можно только при температурах выше 800°C [11, 12]. Достижению высокой селективности и выхода синтез-газа мешает,

как правило, протекание ряда термодинамически разрешенных побочных реакций.

Реализация процессов КKM и УKM требует создания селективных и стабильных катализаторов. К числу широко исследуемых катализаторов этих процессов относятся сложноокисные никелевые и кобальтовые катализаторы, получаемые на основе перовскитов, алюминатов, соединений со структурой флюорита, пирохлора и др. [1–23]. Применение таких катализаторов в ряде случаев позволяет достигать высокой активности, селективности и стабильности в КKM и УKM за счет формирования высокодисперсной металлической фазы никеля или кобальта, стабилизированной оксидами редкоземельных и некоторых других элементов. В ряду этих соединений выделяются катализаторы на основе соединений со структурой перовскита [13–23]. Показано, что катализаторами КKM и УKM являются продукты превращения перовскитоподобных материалов в композиты, состоящие из наноразмерных металлов и оксидных частиц. Повышенная стабильность исходных перовскитов может препятствовать формированию эффективных катализаторов. Синтез перовскитных материалов преимущественно осуществляют либо длительным изотермическим отжигом оксидов или солей соответствующих элементов, либо термическим разложением полученных золь-гель методом материалов, содержащих соединения соответствующих элементов и органические соединения различной природы, преимущественно лимонную кислоту или глицин (цитратный метод, метод Печини).

В [24] было показано, что формирование катализаторов КKM и УKM возможно и без предварительного получения полностью однофазного исходного перовскита. Выпариванием водного раствора нитратов кобальта, никеля, неодима и оксида кальция с последующим прокаливанием привело к получению неоднородного материала, аналогичного по элементному составу однофазному NdCaCoO_4 , изученному в [25–28]. Полученный композит, использованный в КKM, позволил достичь конверсии метана 98% при селективности по CO и H_2 соответственно 96 и 98%. Синтезированный аналогичным образом композит состава NdCoO_3 показал 90% конверсию метана и селективность по CO и H_2 соответственно 93 и 100%. Таким образом, эффективные катализаторы КKM и УKM могут быть по-

лучены из прекурсоров, не требующих предварительных стадий сложного и длительного синтеза.

Цель работы – создание эффективных катализаторов КKM и УKM на основе перовскитсодержащих материалов состава SmCoO_3 и $\text{PrNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$.

$\text{PrNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ – материал, обладающий смешанной электронной, кислородной и протонной проводимостью, используется как химически стабильный и устойчивый к зауглероживанию катод топливных элементов [29] и электрод электрохимической ячейки процесса окисления воды [30]. Входящий в его состав празеодим проявляет переменную степень окисления и может выступать поставщиком активного кислорода. Данные об использовании этого материала в реакциях КKM и УKM в литературе не найдены. Однако совместное присутствие никеля и кобальта, согласно [6], может, в конечном счете, способствовать получению эффективного и стабильного катализатора КKM и УKM.

SmCoO_3 , синтезированный сложным цитратным методом, описан как катализатор получения синтез-газа в реакциях КKM [19, 20] и УKM [31–33]. Однако выходы CO и H_2 , достигнутые при использовании SmCoO_3 в этих работах, были существенно меньше, чем на катализаторах КKM и УKM аналогичной природы, описанных в [1–23]. Синтез материала состава SmCoO_3 , по методике, аналогичной [24], может позволить повысить его эффективность в КKM и УKM.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза предшественников катализаторов КKM и УKM использовали реагенты фирмы Sigma-Aldrich: празеодим(III) нитрат гексагидрат, CAS 15878-77-0; самарий(III) нитрат гексагидрат, CAS 13759-83-6; кобальт(II) нитрат гексагидрат, CAS 10026-22-9; никель(II) нитрат гексагидрат, CAS 13478-00-7.

Для синтеза $\text{PrNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$ навески $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор высушивали и прокаливали 1.3 ч при 500°C и 2 ч при 700°C . Синтез SmCoO_3 проводили по аналогичной методике из $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фазовый состав материалов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) порошков на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data – ICDD. На дифрактограммах катализаторов после ККМ и УКМ помимо основных компонентов фиксировали примеси SiO_2 , попавшие в образец из кварцевого волокна, являвшегося подложкой катализатора.

ТГА проводили в температурном диапазоне 35–800°C при скорости нагрева 10°/мин. Обработку данных ТГА выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследования методом РЭМ осуществляли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000×, применяя детекторы вторичных (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ) электронов. Микроскоп оснащен детектором Oxford Instruments X-MAX (80 mm²) с ускоряющим напряжением 1–20 кВ для определения элементного состава образцов методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА).

Некоторые образцы катализаторов исследованы методом ПЭМ на микроскопе JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение ячейки 0.19 нм. Микроскоп оборудован камерой Olympus Quemesa 11 и анализатором энергодисперсионного анализа EX-24065JGT. Образцы обрабатывали этанолом и наносили на медную сетку (Ted Pella, Inc.).

Реакции ККМ и УКМ вели в обогреваемом кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм), с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Конец термопары располагали в центре слоя катализатора. Катализаторы (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм) размещали на подложке из кварцевого волокна. При проведении ККМ свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. В реактор подавали водород или неразбавленные инертным газом смеси CH_4 с O_2 или CO_2 (ОАО «Московский газоперерабатывающий завод», чистота 99.9%) в соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ со скоростью соответственно 11–12 и 14–16 л/(г кат·ч⁻¹) и

разогревали катализатор до заданной температуры. Скорость газов на входе и выходе реактора измеряли пенным расходомером. При нагреве катализатора до заданной температуры в токе водорода его подачу прекращали и подавали в реактор газовую смесь реагентов. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям.

Анализ продуктов проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [24–28].

Конверсию метана $X(\text{CH}_4)$ (%) рассчитывали по формуле:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{W_{\text{in}}(\text{CH}_4) - W_{\text{out}}(\text{CH}_4)}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного метана, $W_{\text{out}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) метана на выходе из реактора.

Конверсии кислорода $X(\text{O}_2)$ и углекислого газа $X(\text{CO}_2)$ рассчитывали аналогичным образом.

Выход водорода $Y(\text{H}_2)$ (%) рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{H}_2) = \frac{W_{\text{out}}(\text{H}_2)}{2W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}(\text{H}_2)$ – количество (моль) водорода на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана.

Выход CO $Y(\text{CO})$ (%) в реакции ККМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}(\text{CO})$ – количество (моль) CO на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана. Выход CO_2 в реакции ККМ рассчитан аналогичным образом

Выход CO $Y(\text{CO})$ (%) в реакции УКМ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = \frac{W_{\text{out}}(\text{CO})}{W_{\text{in}}(\text{CH}_4) + W_{\text{in}}(\text{CO}_2)} \times 100,$$

где $W_{\text{out}}(\text{CO})$ – количество (моль) CO на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ и $W_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ – соответственно,

Таблица 1. Результаты УКМ в присутствии катализатора на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %		Небаланс по углероду, %
			CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	
1	15	900	99	100	97	97	2.0
2	47	900	100	98	99	98	0.9
3	80	850	99	97	97	95	2.9
4	110	850	98	96	96	96	0.5
5	156	800	91	90	90	87	3.6
6	173	800	100	89	88	88	6.9
7	235	750	78	81	68	79	0.9
8	251	750	74	77	68	68	7.8
9	312	900	99	99	97	97	2.0
10	324	900	100	99	97	97	2.4

количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

Небаланс по углероду рассчитан по разности числа молей углеродных атомов, поданных в реактор и полученных на выходе из него. Небаланс обусловлен протеканием реакций коксо- и смолообразования на катализаторе, кварцевой насадке и стенках реактора, а также некоторых побочных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Катализатор на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ в углекислотной и кислородной конверсии метана

Углекислотная конверсия метана. Результаты экспериментов по УКМ с использованием синтезированного материала состава $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ приведены в табл. 1. Катализатор, загруженный в реактор, был предвосстановлен при 900°C в токе водорода. Данные табл. 1 показывают, что при 800–900°C сформировавшийся в реакторе композит являлся эффективным катализатором УКМ. При 900°C выходы CO и H₂ были близки к 100% и при понижении температуры до 850–800°C оставались сравнительно высокими. При 750°C выходы CO и H₂ уменьшились до 68%, но при повторном разогреве катализатора в потоке реагентов до 900°C вновь достигли высоких значений – 97%, что указывает на воспроизводимость свойств сформированного каталитического материала. В то же время следует отметить, что приведенные в табл. 1

значения небаланса по углероду, зафиксированные при одинаковых температурах, в ряде случаев существенно различаются. Это может указывать на возможность локальных изменений фазового состава катализаторов при изменении температуры в реакторе. Так, авторы [19, 20] указывают на возможность протекания ресинтеза исходного перовскита при температурах, приведенных в табл. 1, а в работе [31] небольшое количество фазы исходного перовскита обнаружено в катализаторе, выгруженном из реактора после УКМ.

Согласно данным РФА, исходный материал состава $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. 1а) содержал смесь фаз никелата и кобальтата празеодима, а также оксидов празеодима (4+) и никеля. После проведения УКМ (рис. 1б) исходный материал преобразовался в композит, содержащий металлические никель и кобальт, а также оксиды празеодима 3+ и 4+ в массовом соотношении 3.9:1. Размеры образовавшихся металлических частиц кобальта и никеля, рассчитанные по формуле Шеррера [34], составили 21–24 нм.

Выгруженный из реактора материал притягивался магнитом, что указывает на присутствие металлических никеля и кобальта, и в несколько раз превосходил по объему загруженный катализатор. Данные ТГА (рис. 2) указывают на содержание в отработанном катализаторе как металлических никеля и кобальта, так и рентгеноаморфных (согласно данным РФА) углеродистых отложений. Так, при 280–500°C наблюдалось увеличение массы, соотносимое с окислением металлических никеля и ко-

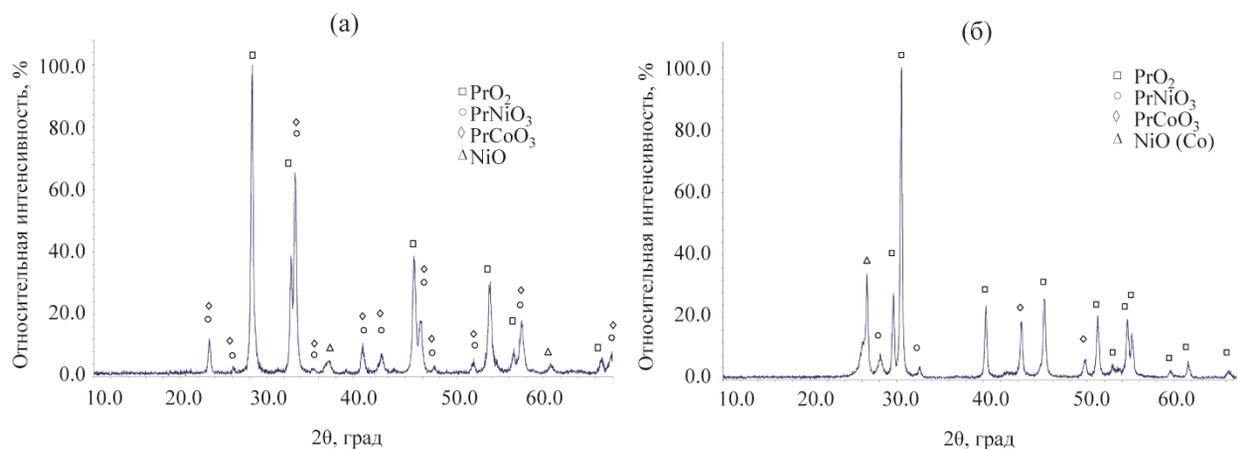


Рис. 1. Дифрактограмма порошка PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ (а) и композита после УКМ (б).

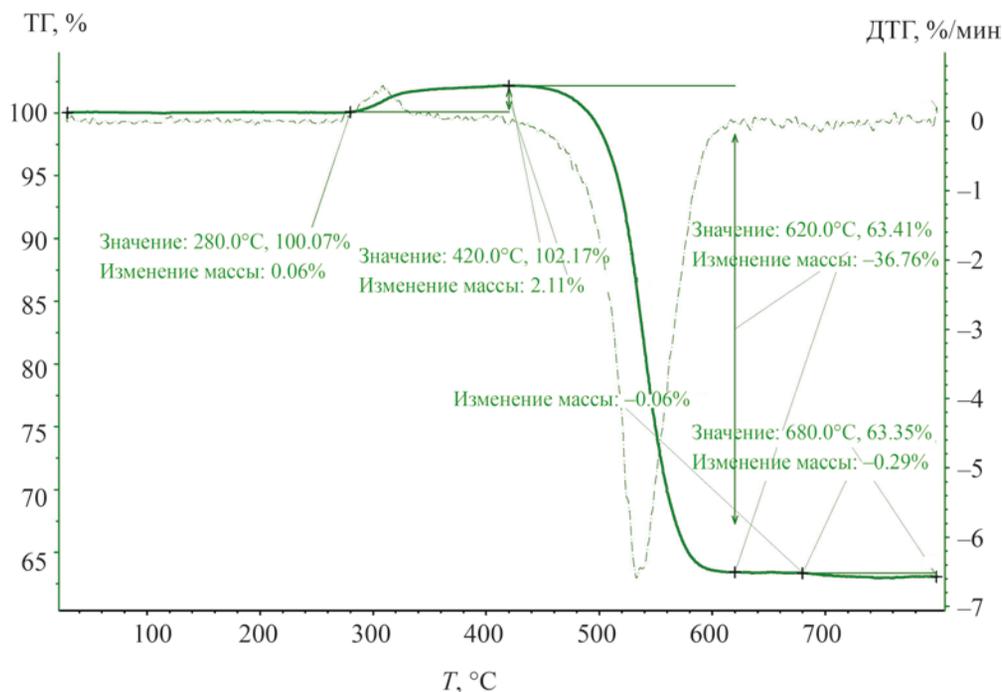


Рис. 2. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе PrNi_{0.5}Co_{0.5}O₃ после проведения УКМ.

бальта. Дальнейшее повышение температуры привело к потере массы, соотносимой со сгоранием углеродистых отложений. Следует отметить, что в этом же температурном интервале может происходить восстановление углеродом образовавшихся оксидов металлов. Зафиксированная потеря массы 39% соответствует суммарному накоплению на катализаторе 0.08 г углеродных отложений за 5.4 ч проведения УКМ в различных температурных режимах. Согласно данным табл. 1, максимальные

значения небаланса по углероду фиксировались в экспериментах при 750–800°C. Можно предположить, что при этих температурах происходило и основное накопление углерода. Изотермический отжиг на воздухе отработанного катализатора при 800°C показал потерю массы 45%, сопоставимую с результатами ТГА. При этом не наблюдалось уменьшения объема материала, и по данным РФА произошел ресинтез перовскитов. Эти результаты показывают, что возрастание объема катализатор-

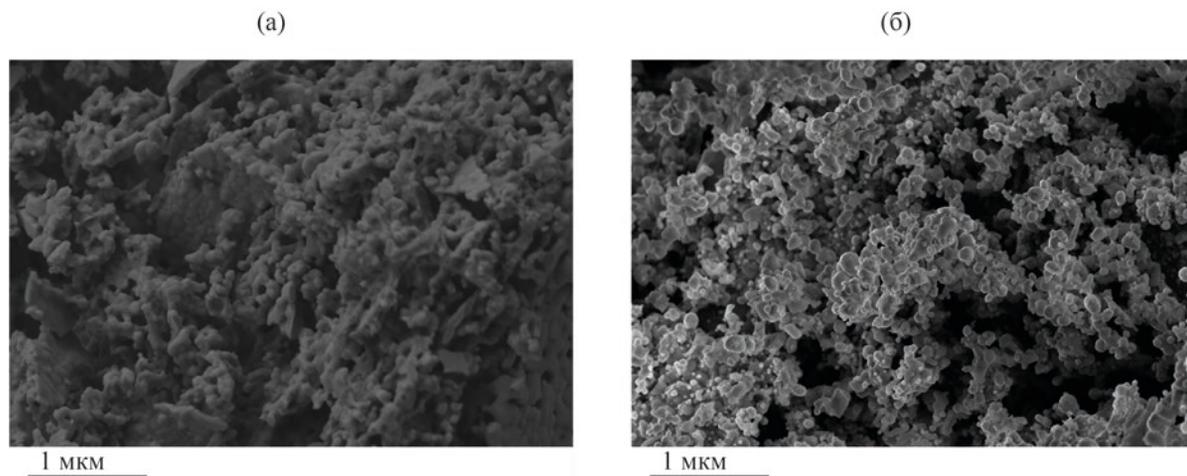


Рис. 3. Микрофотографии (вторичные электроны) свежеприготовленного $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (а) и композита, полученного из него после проведения УКМ (б).

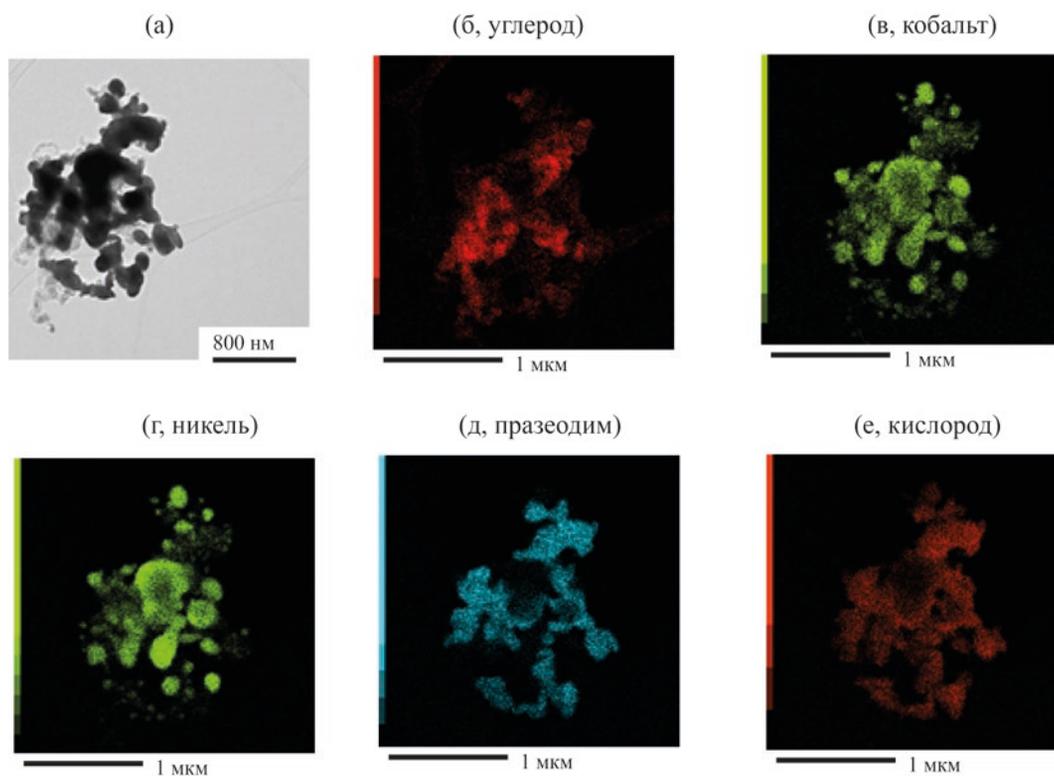


Рис. 4. ПЭМ-микрофотографии и результаты картирования композита, полученного из $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ после проведения УКМ.

ного слоя обусловлено не только формированием углерода, но и изменением текстуры катализатора в восстановительной атмосфере.

Исследование методом РЭМ исходного $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ и композита после использования в УКМ показало (рис. 3), что размеры частиц образо-

вавшегося после УКМ композита мало отличаются от наблюдавшихся у исходного материала.

Исследование катализатора после проведения УКМ методом ПЭМ (рис. 4а, б) указывает на наличие углеродных отложений и волокон, не зафиксированных методом РЭМ. Полное совпадение

Таблица 2. Результаты КKM в присутствии катализатора на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %		Небаланс по углероду, %
			CH_4	O_2	H_2	CO	
1	50	900	99	99	78	78	21.6
2	81	850	98	97	73	72	25.3
3	102	850	98	96	71	70	27.0
4	160	800	95	96	67	67	26.0
5	177	800	95	97	68	68	25.0
6	231	750	88	97	55	55	27.0
7	256	750	88	96	58	58	25.0
8	312	900	100	98	77	77	22.0
9	327	900	99	97	75	74	25.0

локализации частиц никеля и кобальта (рис. 4в, г) может быть связано в том числе и с образованием их сплава.

Видно, что частицы никеля и кобальта преимущественно локализованы отдельно от оксида празеодима: наблюдается совпадение областей локализации празеодима и кислорода (рис. 4д, е), не совпадающих с расположением никеля и кобальта. При этом локализация углеродных отложений в целом не совпадает с положением металлических частиц кобальта и никеля, а в заметной степени перекрывается с оксидом празеодима. Это позволяет предположить, что на сформированном катализаторе накопление существенных количеств углерода в процессе УKM может вызвать закупорку реактора, но вероятно, не ведет к существенной дезактивации металлических активных центров.

Кислородная конверсия метана. Результаты экспериментов по КKM с использованием в качестве предшественника катализатора $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ приведены в табл. 2. Катализатор также был предвосстановлен водородом при 900°C. Данные табл. 2 показывают, что при 900°C образовавшийся композит катализировал КKM, но выход синтез-газа 78% был ниже, чем в реакции УKM.

Последовательное понижение температуры вело к уменьшению выходов CO и H_2 , которые при 750°C снизились до 55–58%. Но последующее повышение температуры до 900°C позволило увеличить выходы CO и H_2 до 74–77%, что близко к значениям, полученным на катализаторе сразу после его предвосстановления водородом. Таким

образом, сформированный катализатор в целом оказался недостаточно селективным в получении синтез-газа реакцией КKM. При 750°C в продуктах содержалось 9% диоксида углерода. Во всех опытах фиксировался высокий небаланс по углероду. При этом в посткатализаторном пространстве реактора после проведения КKM обнаружены отложения заметных количеств смол и кокса.

Согласно данным РФА, катализатор после КKM имел фазовый состав, аналогичный наблюдавшемуся после УKM, такое же массовое соотношение оксидов празеодима 3+ и 4+ 3.9:1 и отличался от полученного после УKM только меньшим размером частиц металлов, рассчитанных по формуле Шеррера – 11–17 нм.

ТГА композита, выгруженного из реактора после проведения КKM (рис. 5) показал при 265–540°C увеличение массы, соотносимое с окислением металлических никеля и кобальта, и последующую потерю массы, видимо, обусловленную сгоранием углеродистых отложений. По данным ТГА суммарно за 5.45 ч реакции КKM на катализаторе образовалось 17 мас. % (0.034 г) углеродных отложений. Изотермический отжиг на воздухе при 800°C выгруженного из реактора и увеличившего первоначальный объем композита показал потерю массы 22%, что в целом согласуется с результатами ТГА. Как и в случае УKM, в результате изотермического отжига произошел ресинтез перовскитов, но объем отожженного материала не изменился. Следует отметить, что в условиях подачи в реактор метан-кислородной смеси ресинтез перовскита мог частично

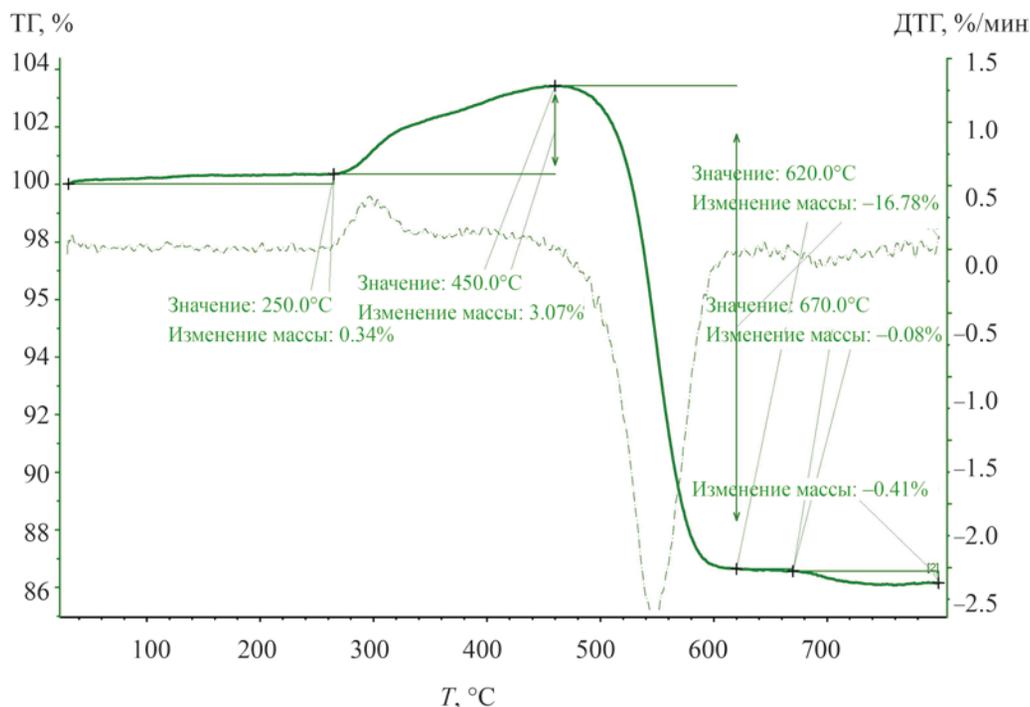


Рис. 5. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ после проведения ККМ.

(а)

(б)

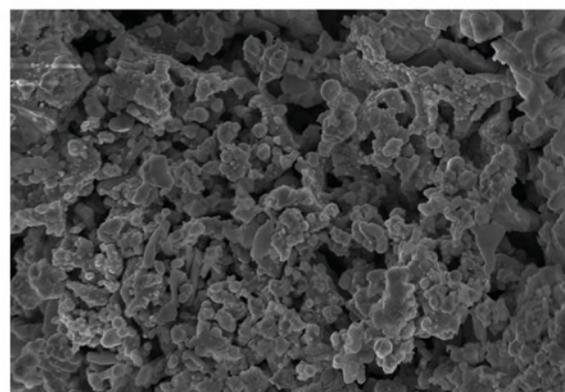
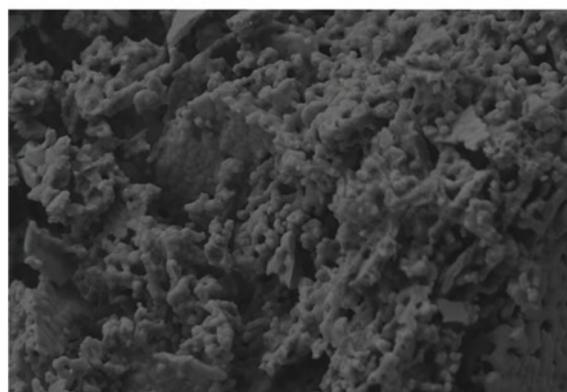


Рис. 6. Микрофотографии (вторичные электроны) свежеприготовленного $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (а) и композита, полученного из него после редвосстановления водородом и проведения ККМ (б).

протекать и непосредственно в процессе проведения ККМ, что согласуется с данными [19, 20].

Исследование катализатора методом РЭМ после использования в ККМ (рис. 6) показало, что форма и размер частиц образовавшегося после ККМ композита мало отличаются от тех же параметров у исходного материала. При этом РЭМ-микрофото-

графии не позволили достоверно оценить степень зауглероживания поверхности частиц катализатора.

В то же время исследование отработанного катализатора методом ПЭМ (рис. 7а) выявило наличие углеродных отложений и волокон, не зафиксированных методом РЭМ. Как и в катализаторе после УКМ, наблюдалось полное совпадение локализа-

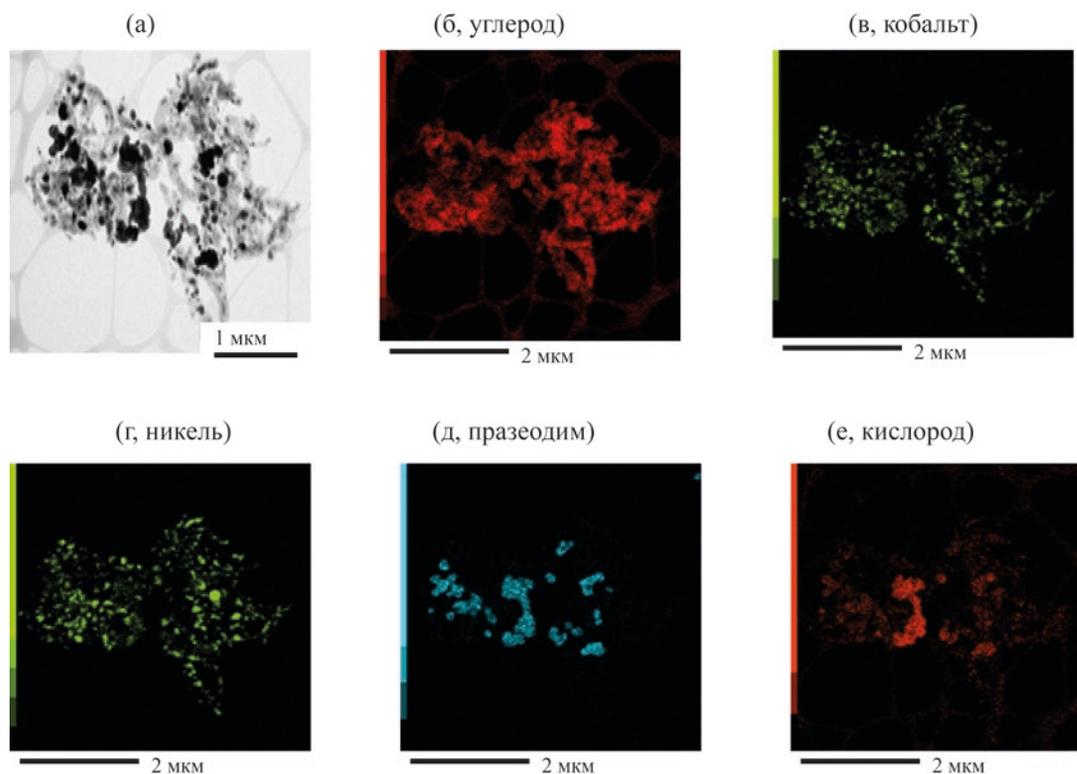


Рис. 7. ПЭМ-микрофотографии и результаты картирования композита, полученного из $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ после проведения ККМ.

ции частиц никеля и кобальта (рис. 7в, г), что может быть связано в том числе и с образованием их сплава. Частицы никеля и кобальта локализованы отдельно от частиц оксида празеодима: наблюдается совпадение областей локализации празеодима и кислорода (рис. 7д, е), не совпадающих с расположением никеля и кобальта. В то же время видно, что углеродные отложения (рис. 7б), в отличие от катализатора, использованного в УКМ, в основном расположены в той же области, что и металлические частицы кобальта и никеля, но в заметной степени не перекрываются с оксидом празеодима. Возможно, что активация кислорода на оксиде празеодима способствовала окислению контактировавших с ним углеродных частиц.

Существенное количество никеля и кобальта локализовано в углеродных нанотрубках, что вероятно являлось одной из причин меньшего значения размера металлических частиц, рассчитанного по формуле Шеррера. Наблюдаемое зауглероживание активных металлических центров, как и возможное протекание ресинтеза перовскита, можно рассматривать в качестве факторов, снизивших

селективность образования синтез-газа в процессе ККМ на данном катализаторе. Наблюдавшийся высокий небаланс по углероду в реакции ККМ (табл. 2) находится в известном противоречии с данными ТГА, согласно которым катализатор на основе предвосстановленного водородом $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ в меньшей степени подвергается зауглероживанию по сравнению с аналогом в реакции УКМ, для которого небаланс по углероду в целом был меньше, а количество углерода выше (данные ТГА).

Причиной подобного несогласования может являться вероятное протекание наряду с ККМ реакции конденсации метана, которая в условиях ККМ согласно [35] может катализироваться образовавшимся оксидом празеодима. Наличие существенного количества смол и кокса в посткатализаторном пространстве реактора после проведения ККМ указывает на возможное образование продуктов димеризации метана, подвергшихся пиролизу в посткатализаторном пространстве реактора и не обнаруженных методом ГЖХ. Это, вероятно, и привело к наблюдавшимся высоким значениям небалансу по углероду.

Таблица 3. Результаты ККМ в присутствии катализатора на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, разогретого до 900°C в потоке реагентов

№ пп	Время, мин	T , $^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, %		Небаланс по углероду, %
			CH_4	O_2	H_2	CO	
1	15	900	93	100	78	78	15
2	40	900	97	99	79	79	18
3	85	850	98	99	73	73	24
4	105	850	98	99	70	70	27
5	147	800	92	94	59	58	32
6	162	800	93	97	61	62	29
7	222	750	84	96	50	51	27
8	236	750	84	96	51	52	26
9	303	900	100	98	66	65	34
10	328	900	99	99	63	62	37
11	383	900	99	99	58	58	41

В ряде публикаций [31–33, 36] сообщается о нецелесообразности предвосстановления катализатора при проведении реакции УКМ. Учитывая эти данные, была сделана попытка повысить наблюдавшийся сравнительно невысокий выход синтез-газа в реакции ККМ за счет использования катализатора $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, не подвергавшегося восстановлению водородом, нагретого до 900°C в смеси подаваемых в реактор метана и кислорода. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Видно, что образовавшийся при 900°C композит первоначально показал такие же результаты, как и образец, восстановленный в токе водорода. Выходы CO и H_2 составили 78–79%. При 850°C выходы CO и H_2 также не отличались от наблюдавшихся в случае предвосстановления водородом, но при 800 и 750°C становились меньше, чем на катализаторе, предвосстановленном водородом. При последующем повышении температуры до 900°C выходы CO и H_2 увеличились незначительно, до 65–66%, причем уменьшались при продолжении эксперимента при данной температуре. Таким образом, катализатор, полученный из $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ без предвосстановления водородом, оказался нестабильным в ККМ. Кроме того, небаланс по углероду стал существенно выше, чем у предвосстановленного катализатора. Исследование отработанного катализатора методом ТГА (рис. 8) показало, что при 260 – 520°C происходит увеличение массы, видимо связанное с окислением металлических никеля и

кобальта, а далее происходит потеря массы за счет горения углеродистых отложений. Суммарно за 6.5 ч реакции ККМ на катализаторе образовалось 30 мас. % углеродных отложений, что составляет 0.06 г и значительно больше, чем на катализаторе, предвосстановленном водородом.

Исследование катализатора методом РЭМ (рис. 9) показало, что поверхность катализатора после проведения ККМ покрыта слоем волокнистого углерода.

По данным РФА непроведение процедуры предвосстановления катализатора привело к формированию в процессе ККМ контакта, содержащего частицы никеля и кобальта размером 20–24 нм, более крупные, чем у предвосстановленного водородом катализатора, а также оксиды празеодима 3+ и 4+ в массовом отношении 5.4:1, более высоком, чем в случае предвосстановленного контакта. Выявленные различия в свойствах катализаторов не способствовали селективному протеканию процесса ККМ, но видимо повлияли на увеличение небаланса по углероду и усиление зауглероживания катализатора.

Таким образом, впервые исследованный нами в качестве предшественника катализаторов УКМ и ККМ материал состава $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ проявил себя как эффективный предшественник катализатора реакции углекислотной конверсии метана, тогда как его использование в катализе реакции ККМ нецелесообразно. Металлические активные центры,

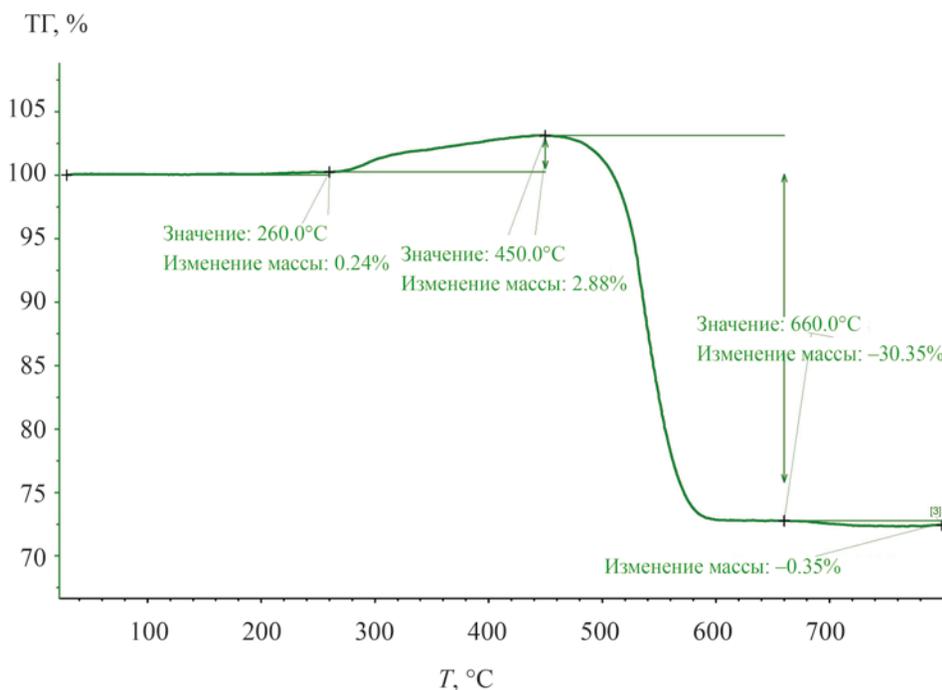


Рис. 8. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ после проведения ККМ без предвосстановления водородом.

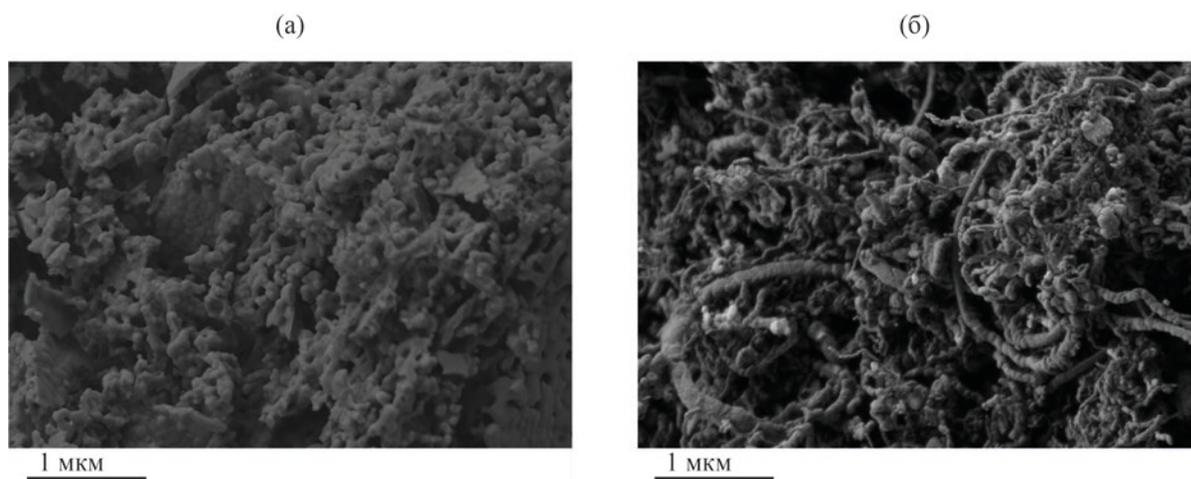


Рис. 9. Микрофотографии (вторичные электроны) свежеприготовленного $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ (а) и композита, полученного из него после проведения ККМ без предвосстановления водородом (б).

образованные данным катализатором в процессе УКМ, в меньшей степени подвержены зауглероживанию по сравнению с центрами, формируемыми в процессе ККМ. Протекание процесса ККМ вероятно, сопряжено с образованием продуктов конденсации метана.

Катализатор на основе SmCoO_3 в углекислотной и кислородной конверсии метана

По аналогичной упрощенной методике нами синтезирован и испытан в катализе ККМ и УКМ материал состава SmCoO_3 . Хорошо закристаллизованный перовскит аналогичного состава описан

Таблица 4. Результаты УКМ в присутствии катализатора на основе SmCoO_3

№ пп	Время, мин	T , °C	Конверсия, %		Выход, %		Небаланс по углероду, %
			CH_4	CO_2	H_2	CO	
1	4	800	4	5	0	0	4
2	36	800	4	9	0	0	6
3	90	850	98	94	100	92	5
4	111	850	99	97	98	94	4
5	162	900	100	99	100	98	1
6	194	900	99	98	100	99	0
7	244	750	82	85	77	77	6
8	256	750	82	86	77	78	6
9	319	700	55	62	48	51	7
10	333	700	55	64	48	49	10
11	345	800	97	97	90	90	7
12	360	800	97	97	92	92	5

как недостаточно эффективный предшественник катализатора ККМ [19, 20], но эффективный предшественник катализатора УКМ [31–33].

Углекислотная конверсия метана. При организации проведения экспериментов с использованием синтезированного нами материала состава SmCoO_3 мы опирались на данные, ранее полученные авторами [31–33]. Ими показано, что предвосстановленный водородом перовскит SmCoO_3 не отличается по свойствам в реакции УКМ от образца, разогретого до рабочей температуры непосредственно в потоке метана и углекислого газа. Также ими цитируется работа [36], авторы которой показали снижение эффективности в УКМ предвосстановленного водородом перовскита LaNiO_3 по сравнению с непредвосстановленным аналогом. В [31] приведены ссылки на ряд работ по УКМ, в которых достигнуты высокие результаты при катализе данной реакции именно непредвосстановленными перовскитами. С учетом приведенных данных, для более корректного сопоставления наших результатов с данными [31–33], мы проводили эксперименты по УКМ с использованием синтезированного нами SmCoO_3 , разогретого до 800°C в потоке подаваемой в реактор смеси CH_4 и CO_2 , согласно методике, описанной в [31–33]. Результаты приведены в табл. 4. Данные табл. 4 показывают, что разогрев синтезированного нами SmCoO_3 до 800°C в потоке реагентов не привел к формированию активного катализатора УКМ. Для формирования компози-

та, эффективного в катализе УКМ, потребовалось дальнейшее повышение температуры до 850°C.

Это позволило достичь выходов CO 92–94%, выходов H_2 98–100%. Последующее повышение температуры до 900°C увеличило выход синтез-газа до количественного. При этом наблюдался минимальный небаланс по углероду. Последующее снижение температуры до 750 и 700°C привело к уменьшению выходов CO и H_2 , и увеличению небаланса по углероду. Однако при последующем повышении температуры до 800°C выходы CO и H_2 возросли до высоких значений 90–92%. Следует отметить, что аналогичный по составу катализатор, полученный в [31–33] цитратным методом, при 800°C и парциальном давлении 20.3 кПа эквимолярной смеси подаваемых газов показывал конверсию метана 90%, но выход синтез-газа лишь 65%, то есть, являлся менее селективным.

Согласно данным РФА (рис. 10а), синтезированный нами исходный материал состава SmCoO_3 содержал 9 мас. % фазы кобальтата самария, а также Sm_2O_3 и Co_3O_4 . Но после УКМ катализатор, как и в работах [31–33], представлял собой композит металлического кобальта и оксида самария (рис. 10б). Согласно расчету по формуле Шеррера, размеры частиц металлического кобальта в сформированном композите лежат в интервале 21–30 нм. Следует отметить, что катализатор, описанный авторами [31–33], после УКМ содержал также примесь фазы исходного перовскита.

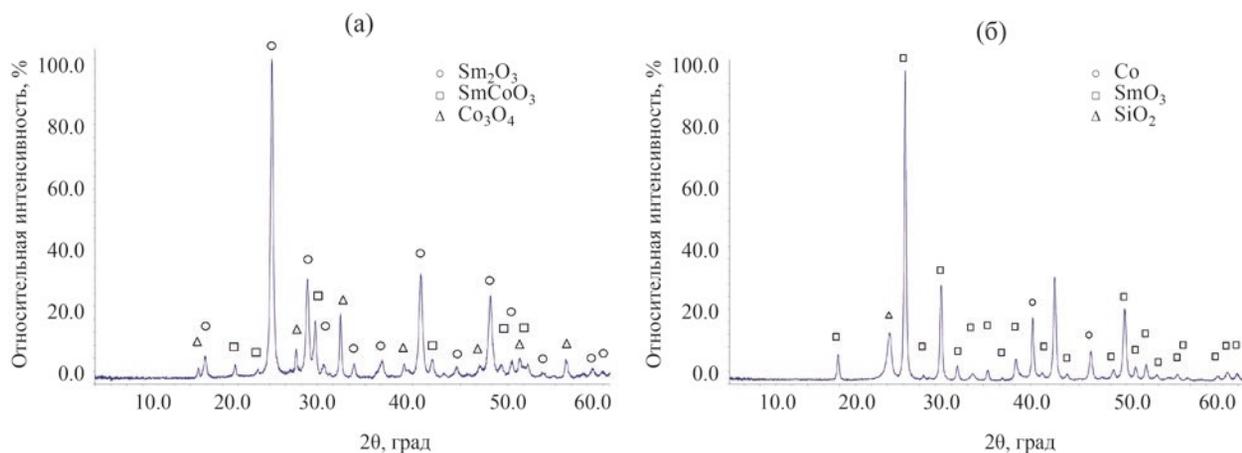


Рис. 10. Дифрактограмма порошка исходного SmCoO₃ (а) и катализатора на его основе после УКМ (б).

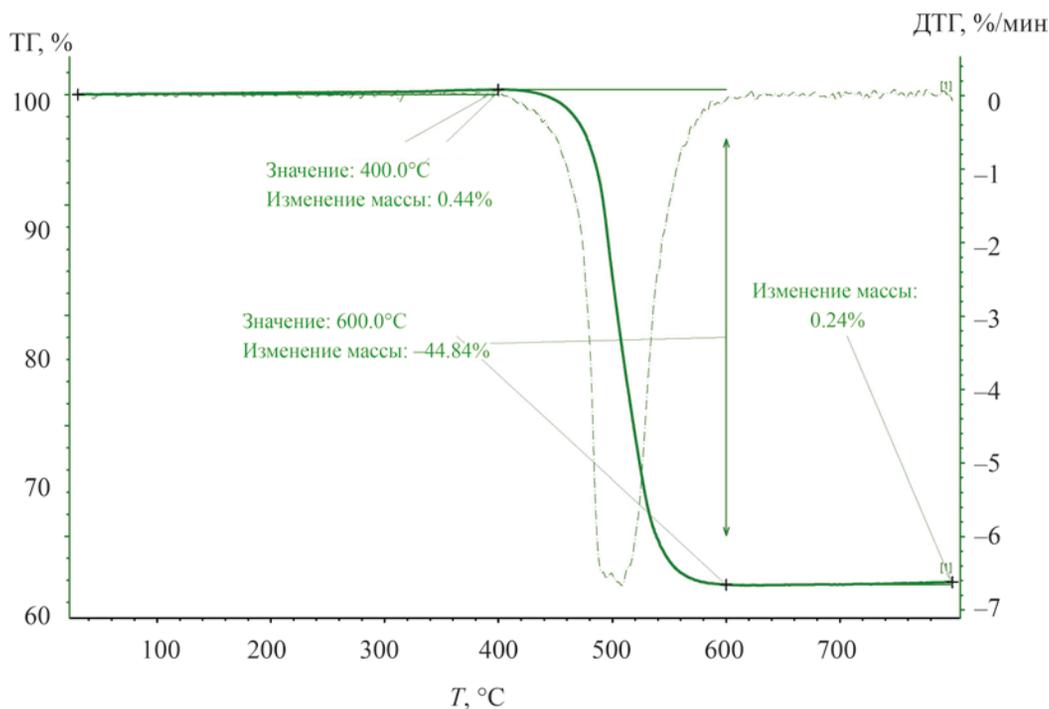


Рис. 11. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе SmCoO₃ после проведения УКМ.

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после УКМ, приведены на рис. 11. Видно, что при повышении температуры до 500°C наблюдалось незначительное увеличение массы, соотносимое с окислением металлических частиц. Выше 500°C происходила существенная потеря массы, характерная для сгорания углеродистых отложений. Данные ТГА показывают, что суммарно за 6 ч проведения УКМ на катализаторе образовалось

44.5 мас. % углеродных отложений, что составляет 0.089 г. Можно предположить, что основное количество углерода формировалось в ходе проведения заключительных экспериментов при 700–800°C, при которых фиксировался наиболее значительный небаланс по углероду (табл. 4).

Результаты исследования выгруженного из реактора катализатора после использования в УКМ методом растровой электронной микроскопии и

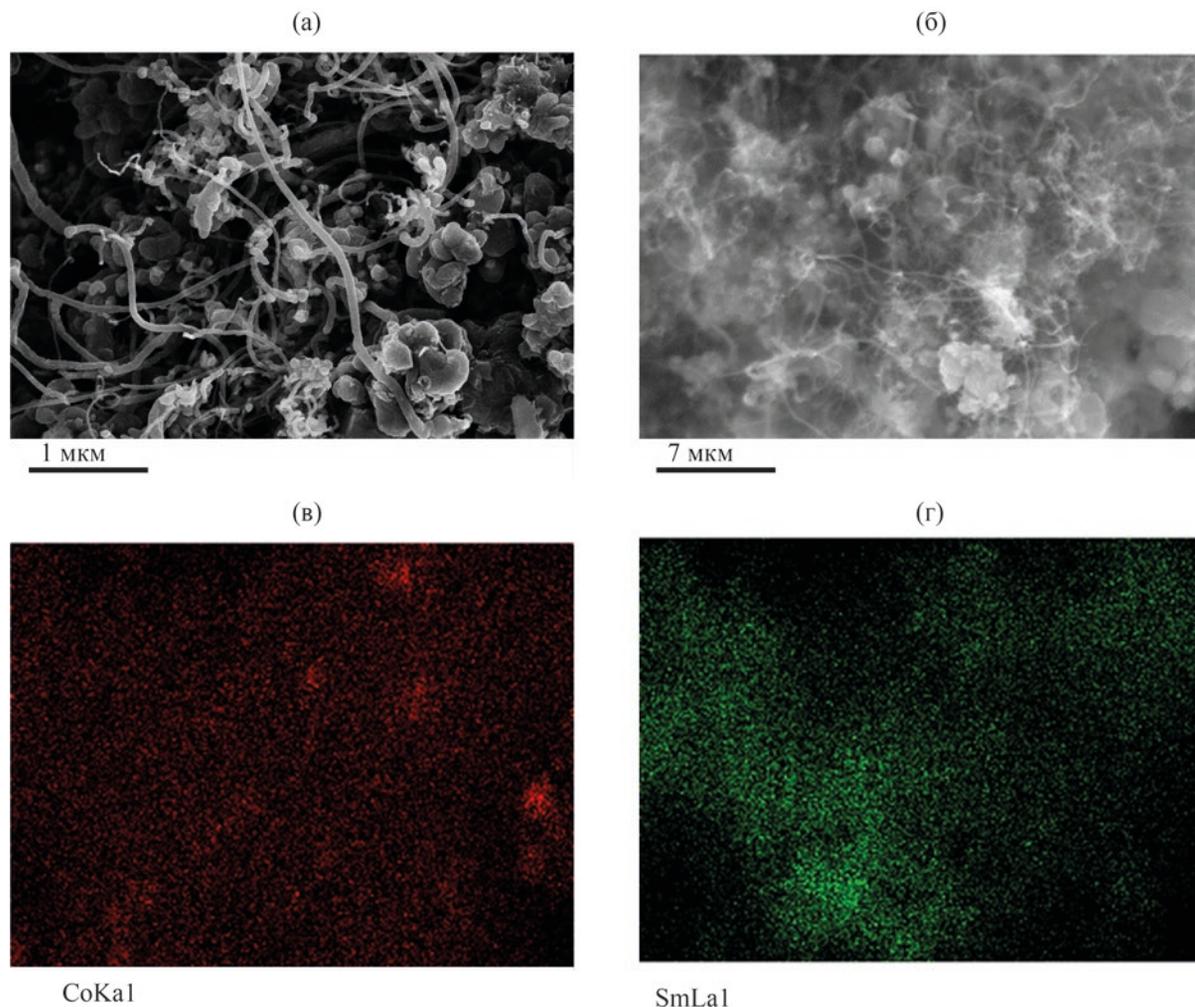


Рис. 12. Микрофотография композита, полученного из SmCoO_3 после проведения УКМ (а, обратно рассеянные электроны) и данные ЛРСМА композита: исходная микрофотография участка поверхности (б), распределение по данной поверхности кобальта (в) и самария (г).

картирование распределения элементов по его поверхности по данным РЭМ–ЛРСМА приведены на рис. 12. Исследования проводили с использованием углеродной подложки, что не позволило выполнить картирование распределения углерода в исследуемом образце.

Однако вид РЭМ-микрофотографий указывает на образование волокнистого углерода (рис. 12а), равномерно распределенного по поверхности катализатора (рис. 12б). Распределение кобальта на поверхности катализатора также сравнительно равномерное и примерно коррелирует с распределением углеродных волокон (рис. 12в). В то же время наблюдается неравномерное распределение

самария по поверхности катализатора (рис. 12г). Наблюдаемое равномерное распределение кобальта и неравномерное распределение самария позволяет предположить, что частицы кобальта не только диспергированы в матрице оксида самария, но в значительной степени связаны и с углеродными волокнами, покрывающими поверхность катализатора.

В целом полученные нами результаты УКМ на синтезированном по упрощенной методике материале состава SmCoO_3 , превзошли результаты УКМ на катализаторе аналогичного состава, образующегося из перовскита SmCoO_3 , синтезированного цитратным золь-гель методом в [31–33]. В этих работах при 800°C достигались конверсия

Таблица 5. Результаты ККМ в присутствии катализатора на основе SmCoO_3

№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %		Небаланс по углероду, %
			CH_4	O_2	H_2	CO	
1	5	900	98	97	95	95	3
2	28	900	98	97	96	96	2
3	87	850	94	97	89	89	3
4	104	850	93	97	90	90	2
5	166	800	86	96	79	80	2
6	175	800	86	96	82	83	0
7	229	750	76	96	66	67	1
8	246	750	74	96	65	65	0
9	320	900	96	100	96	96	0
10	336	900	96	97	95	95	1

метана и CO_2 93%, выходы CO и H_2 соответственно 65 и 67%. При 700°C наблюдались конверсия метана 64% и конверсия CO_2 69%. Выходы CO и H_2 составили соответственно 50 и 43%. В отличие от использованного нами катализатора, в образце, описанном в [31–33] после УКМ детектировалась примесь исходного перовскита. Полученный нами катализатор при 700°C показывал аналогичные выходы CO и H_2 соответственно 49–51 и 48% но при конверсии метана 50%, то есть являлся более селективным. При 800°C на полученном нами катализаторе достигались существенно более высокие выходы CO и H_2 90–92%. После использования в УКМ катализатор содержал только оксид самария и металлический кобальт.

Кислородная конверсия метана. Результаты экспериментов по ККМ с использованием синтезированного нами катализатора состава SmCoO_3 приведены в табл. 5. Процедура предвосстановления водородом не проводилась, так как мы намеревались сопоставить результаты с полученными при проведении УКМ. Поскольку в эксперименте по УКМ разогрев катализатора в потоке реагентов до 800°C не привел к формированию активных центров, в эксперименте по ККМ катализатор разогревался в токе смеси CH_4 и O_2 до 900°C. Данные табл. 5 (№ 1, 2) показывают, что в результате сформировался композит, являющийся эффективным катализатором ККМ: выходы CO и H_2 составили 95–96%. Понижение температуры (№№ 3–8, табл. 5) ожидаемо привело к уменьшению выходов CO и H_2 , которые при 750°C составили 65–

67%. Уменьшение температуры в реакторе сопровождалось увеличением выхода CO_2 до 10–11%. При последующем повышении температуры до 900°C (№№ 9, 10 табл. 5) выходы CO и H_2 увеличились и достигли первоначальных значений 95–96%.

Таким образом, сформированный материал оказался высокоэффективным катализатором ККМ с воспроизводимыми свойствами. Небаланс по углероду не превышал 2–3%. В отличие от катализатора на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированный по аналогичной упрощенной методике катализатор состава SmCoO_3 позволил катализировать получение синтез-газа реакцией ККМ без предварительного восстановления водородом, с высокими выходами и при низких значениях небаланса по углероду, то есть проявил высокую селективность. Следует отметить, что описанный в [19, 20] катализатор ККМ на основе однофазного перовскита SmCoO_3 , синтезированный цитратным золь-гель методом, при 736°C показал выходы CO и H_2 не превышавшие 30%. Использование в ККМ синтезированного нами аналогичного по составу, но неоднородного материала при 750°C позволило достичь в два раза более высоких выходов CO и H_2 65–67% (№№ 7, 8, табл. 5). Наиболее эффективный в ККМ из изученных в [19, 20] катализатор, полученный на основе перовскита GdCoO_3 , синтезированный цитратным методом, также был менее эффективным: выходы CO и H_2 составили, соответственно, 58 и 59%. Согласно данным [20] использованный в катализе ККМ восстановленный водородом перовскит SmCoO_3 характеризовался локализацией основной

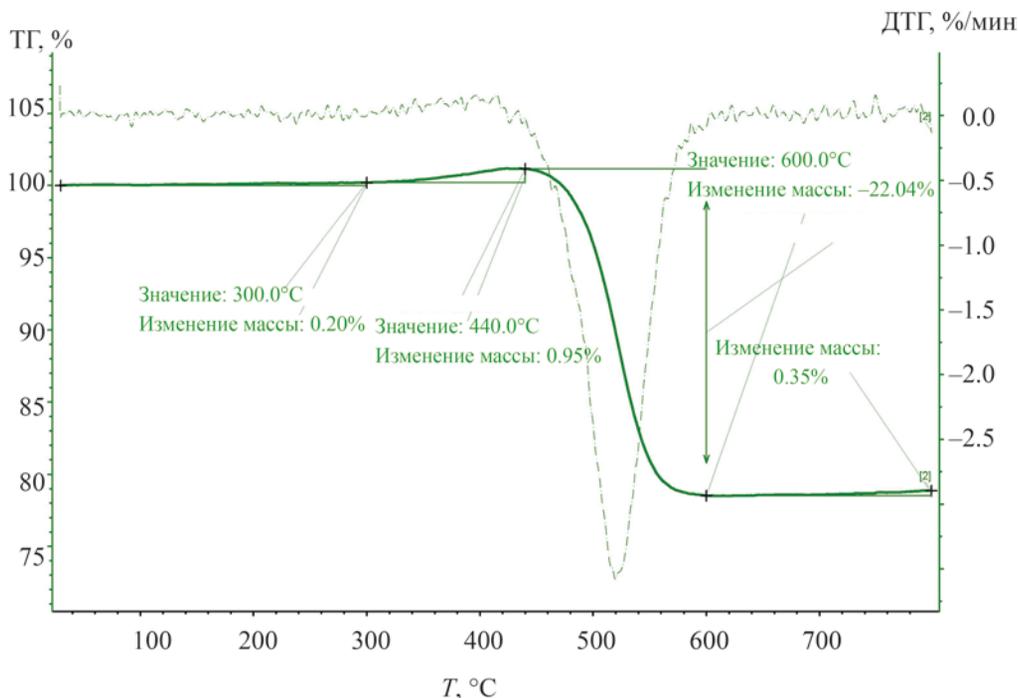


Рис. 13. Результаты ТГА катализатора, полученного на основе SmCoO_3 после проведения ККМ.

части образовавшегося металлического кобальта внутри частиц катализатора, а не на их поверхности, что возможно объясняет его недостаточную эффективность.

Согласно данным РФА, синтезированный нами катализатор на основе SmCoO_3 после использования в реакции ККМ представлял собой композит, содержащий металлический кобальт с размером частиц в интервале 25–33 нм, а также оксид самария, то есть практически не отличался от материала, полученного после УКМ.

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после ККМ (рис. 13) показали, что при 300–500°C происходило увеличение массы, соотносимое с окислением металлического кобальта, а при дальнейшем нагреве наблюдалась потеря массы, характерная для сгорания углеродистых отложений. Суммарно за 5.6 ч ККМ на катализаторе образовалось 23 мас. % (0.046 г) углеродных отложений, что существенно меньше, чем в реакции УКМ.

Результаты исследования катализатора методом растровой электронной микроскопии после использования в ККМ и картирование распределения элементов по его поверхности приведены

на рис. 14. РЭМ-микрофотография катализатора (рис. 14а) указывает на образование волокнистого углерода. Исследование методом РЭМ-ЛРСМА как и в случае катализатора УКМ проводили с использованием углеродной подложки, что также не позволило выполнить картирование распределения углерода в исследуемом образце. В то же время вид РЭМ-микрофотографии (рис. 14б) указывает на относительно меньшее по сравнению с УКМ (рис. 12б) образование волокнистого углерода, неравномерно распределенного на поверхности катализатора. Данные рис. 14 указывают на неравномерное распределение кобальта и самария, причем максимумы локализации кобальта (рис. 14в) и самария (рис. 14г) не совпадают. Можно предположить, что наблюдаемая раздельная локализация металлических кобальтовых частиц и частиц оксида самария является фактором, влияющим на формирование активного катализатора ККМ. Так, согласно современной двухстадийной модели механизма ККМ [1–5], на первой стадии CH_4 подвергается полному окислению активным адсорбированным кислородом до CO_2 и воды, причем этот процесс может протекать на поверхности различных компонентов катализаторов.

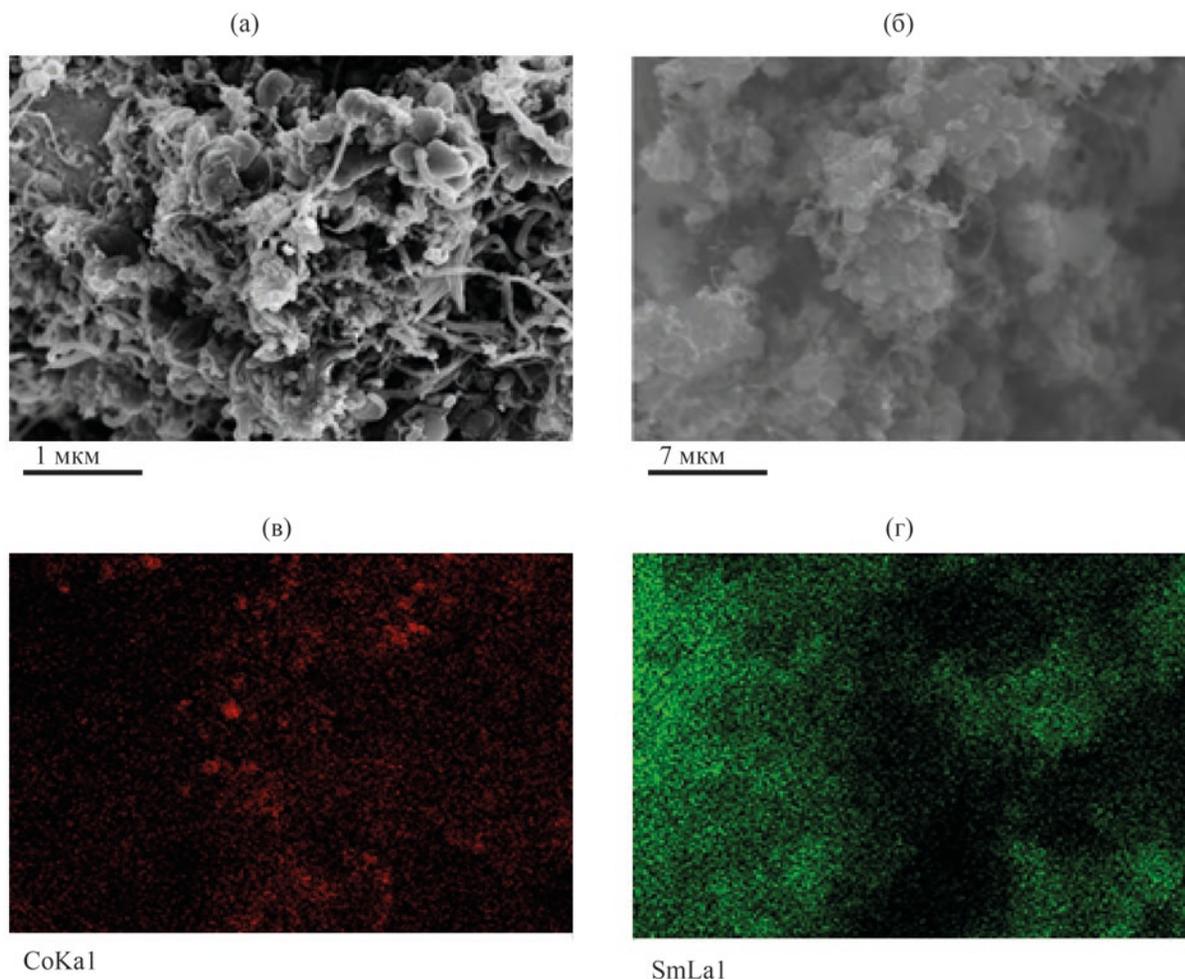


Рис. 14. Микрофотография композита, полученного из SmCoO_3 после ККМ (а, обратно отраженные электроны), исходная микрофотография участка поверхности (б), распределение по данной поверхности кобальта (в) и самария (г).

В рамках этой модели авторы [37] связывают высокую активность в ККМ Ni катализаторов на подложках из оксидов редкоземельных элементов с эффективной адсорбцией кислорода на поверхности именно оксидов РЗЭ, способствующей окислению метана до CO_2 и воды. Второй стадией ККМ авторы [37] считают реакцию образующихся CO_2 и воды с адсорбированным CH_4 на границе раздела фаз металл-оксид РЗЭ. Наблюдаемая нами раздельная локализация металлического кобальта и оксида самария могут способствовать протеканию ККМ в соответствии с данной моделью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы материалы состава, описываемого брутто-формулами SmCoO_3

и $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ синтезированы простым выпариванием водных растворов соответствующих нитратов и последующим непродолжительным прокаливанием при $500\text{--}700^\circ\text{C}$.

Показано, что синтезированные материалы не являются фазово однородными и содержат наряду с перовскитами SmCoO_3 , PrNiO_3 и PrCoO_3 фазы оксидов соответствующих элементов. Это не препятствует их использованию в качестве катализаторов ККМ и УКМ, поскольку при использовании в катализе кислородной и углекислотной конверсии метана синтезированные материалы, подобно описанным в литературе однофазным перовскитам, превращаются в композиты, содержащие наноразмерные металлические никель и кобальт, а также оксиды редкоземельных элементов.

Катализатор на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ показал высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 68% при 750°C и 97–98% при 900°C. Согласно данным ПЭМ, в отработанном катализаторе наблюдалась отдельная локализация образующихся углеродных отложений и металлических частиц катализатора, что может способствовать его стабильной работе. В то же время для оценки возможности длительной эксплуатации катализатора в УКМ целесообразно проведение дополнительных исследований в оптимальных условиях.

В реакции кислородной конверсии метана катализатор был менее эффективен. Выходы синтез-газа составили 55–58% при 750°C и 75–78% при 900°C. Одной из возможных причин может являться параллельное образование продуктов конденсации метана, подвергающихся пиролитическому разложению в посткатализаторном пространстве реактора. Показано, что предвосстановленный водородом катализатор на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ более стабилен в реакции ККМ, чем образец, формирующийся в потоке реагентов без предвосстановления водородом.

Синтезированный материал состава SmCoO_3 также образовывал композит, показавший высокие выходы синтез-газа в реакции углекислотной конверсии метана – 48–51% при 700°C и 98–100% при 900°C, что превосходит результаты известных катализаторов аналогичного состава, полученных из однофазного SmCoO_3 , синтезированного цитратным методом. В отличие от катализатора на основе $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, катализатор на основе полученного по аналогичной методике SmCoO_3 оказался высокоэффективен и в реакции кислородной конверсии метана. Выходы синтез-газа составили 65–67% при 750°C и 95–96% при 900°C.

Таким образом, синтезированные в работе материалы позволяют эффективно катализировать кислородную и углекислотную конверсию метана, в том числе при сравнительно низких температурах 700–750°C. Использование в реакции кислородной конверсии метана катализатора на основе синтезированного в работе материала состава SmCoO_3 позволяет достигать более высоких выходов синтез-газа по сравнению с аналогичным однофазным перовскитом, синтезированным цитратным методом, причем без предвосстановления

катализатора водородом. В реакции углекислотной конверсии метана композиты, образовавшиеся из синтезированных материалов состава SmCoO_3 и $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ показали сопоставимые, более 90% выходы синтез-газа, превосходящие показатели известных аналогов.

Для оценки перспектив практического использования разработанных катализаторов в процессах ККМ и УКМ требуется проведение их длительных испытаний в оптимальных стационарных условиях, что является предметом дальнейших исследований.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., профессор, и.о. г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Мухин Игорь Евгеньевич, аспирант РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3570-502X>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Осипов Александр Константинович, аспирант ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5327-7842>

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. №3 ИНХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность к.х.н., с.н.с. кафедры физической и коллоидной химии РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина К.А. Чередниченко за проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (синтез катализаторов) и при

поддержке гранта РФФ № 20-13-00138 (каталитические эксперименты, исследования методом РФА и ТГА).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Holmen A.* Direct conversion of methane to fuels and chemicals // *Catalysis Today*. 2009. V. 142. № 1–2. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004>
2. *Liu K., Song C., Subramani V.* Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
3. *Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A.* Catalytic hydrogen production from methane: a review on recent progress and prospect // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 8. P. 858–876. <https://doi.org/10.3390/catal10080858>
4. *Hu Y.H., Ruckenstein E.* Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2004. V. 48. P. 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
5. *Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.* A Review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 346. № 1–2. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018>
6. *Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G.* New approaches to the design of nickel, cobalt, and nickel–cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petroleum Chemistry*. 2019. V. 59. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
7. *Erdöhelyi A.* Catalytic reaction of carbon dioxide with methane on supported noble metal catalysts // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 2. P. 159–189. <https://doi.org/10.3390/catal11020159>
8. *Zhenghong B., Fei Y.* Catalytic conversion of biogas to syngas via dry reforming process // *Advances in Bioenergy*. 2018. V. 3. P. 43. <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2018.02.002>
9. *Kang J.S., Kim D.H., Lee S.D., Hong S.I., Moon D.J.* Nickel-based tri-reforming catalyst for production of synthesis gas // *Applied Catalysis A: General*. 2007. V. 332. № 1. P. 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.08.017>
10. *Song C.S., Wei P.* Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios // *Catalysis Today*. 2004. V. 98. № 4. P. 463. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.09.054>
11. *Pena M.A., Gomez J.P., Fierro J.L.G.* New catalytic routes for syngas and hydrogen production // *Applied Catalysis A: General*. 1996. V. 144. P. 7–57.
12. *Al-Sayari S.A.* Recent developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas // *Open Catalysis J*. 2013. V. 6. P. 17–28. <https://doi.org/10.2174/1876214X20130729001>
13. *García A., Becerra N., García L., Ojeda I., López E., López C.M., Goldwasser M.R.* Structured perovskite-based oxides: use in the combined methane reforming // *Advances in Chemical Engineering Science*. 2011. V. 1. № 4. P. 169–175. <https://doi.org/10.4236/aces.2011.14025>
14. *Yin X., Hong L.* Partial oxidation of methane to syngas over the catalyst derived from double perovskite (La_{0.5}Sr_{0.5})₂FeNiO_{6-δ} // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 371. № 1–2. P. 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.044>
15. *Choudhary V.R., Mondal K.C., Mamman A.S., Joshi U.A.* Carbon-free dry reforming of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal oxide catalyst // *Catalysis Letters*. 2005. V. 100. № 3–4. P. 271–276. <https://doi.org/10.1007/s10562-004-3467-0>
16. *Silva C.R.B., da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M.* Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts // *Catalysis Communications*. 2011. V. 12. № 7. P. 665–668. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.025>
17. *Morales M., Espiell F., Segarra M.* Performance and stability of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} perovskite as catalyst precursor for syngas production by partial oxidation of methane // *International J. of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 12. P. 6454–6461. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.060>
18. *Guo C., Zhang X., Zhang J., Wang Y.* Preparation of La₂NiO₄ catalyst and catalytic performance for partial oxidation of methane // *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007. V. 269. № 1–2. P. 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.029>

19. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical structures and performance of perovskite oxides // *Chemical Reviews*. 2001. V. 101. № 7. P. 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
20. Lago R., Bini G., Peña M.A., Fierro J.L.G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors // *Journal of Catalysis*. 1997. V. 167. № 1. P. 198–209. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1580>
21. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors // *Catalysis Reviews*. 2021. V. 63. № 1. P. 1–67. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>
22. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: dream or reality // *Chemical Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368. <https://doi.org/10.1021/cr500032a>
23. Zhu H., Zhang P., Dai S. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 11. P. 6370–6385. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01667>
24. Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. Селективное окисление метана в синтез-газ: катализаторы на основе кобальта и никеля. // Доклады академии наук. 2015. Т. 461. № 4. С. 426–432. <https://doi.org/10.7868/S0869565215100151> [Dedov A.G., Loktev A.S., Ivanov V.K., Bykov M.A., Mukhin I.E., Lidzhev M.M., Rogaleva E.V., Moiseev I.I. Selective oxidation of methane to synthesis gas: Cobalt- and nickel-based catalysts // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. V. 461. Part 2. P. 73–79. <https://doi.org/10.1134/S0012501615040028>].
25. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.-C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium–calcium cobaltate-based catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 489. P. 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.027>
26. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. High-selectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of the red-ox transformations of rare earth – alkali earth cobaltate-based catalyst components // *Fuel Processing Technology*. 2016. V. 148. P. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.018>
27. Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Комиссаренко Д.А., Шляхтин О.А., Мухин И.Е., Спесивцев Н.А., Моисеев И.И. Высокоэффективные каталитические материалы для углекислотной конверсии метана // Доклады Академии наук. 2015. Т. 462. № 1. С. 58–62. <https://doi.org/10.7868/S0869565215130149> [Dedov A.G., Loktev A.S., Mazo G.N., Komissarenko D.A., Shlyakhtin O.A., Mukhin I.E., Spesivtsev N.A., Moiseev I.I. High-performance catalytic materials for dry reforming of methane // *Doklady Physical Chemistry*. 2015. V. 462. Part 1. P. 99–102. <https://doi.org/10.1134/S0012501615050012>].
28. Дедов А.Г., Шляхтин О.А., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Малышев С.А., Моисеев И.И. Новые металл-оксидные композитные материалы – эффективные катализаторы кислородной конверсии метана. // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 3. С. 299–302. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524843299-302> [Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Moiseev I.I. New metal oxide composite materials as efficient catalysts of partial oxidation of methane // *Doklady Chemistry*. 2019. V. 484. Part 1. P. 16–18. <https://doi.org/10.1134/S0012500819010075>].
29. Sadykov V.A., Ereemeev N.F., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Fedorova Yu.E., Amanbayeva D.G., Bobin A.S., Sadovskaya E.M., Muzykantov V.S., Pelipenko V.V., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Ishchenko A.V., Smirnova A.L. The effect of microwave sintering on stability and oxygen mobility of praseodymium nickelates-cobaltites and their nanocomposites // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. P. 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.02.003>
30. Ding H., Wu W., Jiang C., Ding Y., Bian W., Hu B., Singh P., Orme C.J., Wang L., Zhang Y., Ding D. Self-sustainable protonic ceramic electrochemical cells using a triple conducting electrode for hydrogen and power production // *Nature Commun.* 2020. V. 11. № 1. Article number: 1907. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15677-z>
31. Osazuwa O.U., Setiabudi H.D., Rasid R.A., Cheng C.K. Syngas production via methane dry reforming: a novel application of SmCoO₃ perovskite catalyst. // *J. of Natural Gas Science and Engineering*. 2017. V. 37. P. 435–448. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.060>

32. *Osazuwa O.U., Cheng C.K.* Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // *J. of Cleaner Production*. 2017. V. 148. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>
33. *Osazuwa O.U., Cheng C.K.* Stoichiometric effects of feed ratio on syngas production from CO₂ reforming of methane over SmCoO₃ perovskite catalyst // *Malaysian J. of Catalysis*. 2017. V. 2. P. 12–17.
34. *Cullity B.D., Stock S.R.* Elements of X-Ray diffraction, 3rd Ed. Prentice-Hall Inc, 2001. 531 p.
35. *Asami K., Kusakabe K-i., Ashi N., Ohtsuka Y.* Synthesis of ethane and ethylene from methane and carbon dioxide over praseodymium oxide catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 1997. V. 156. № 1. P. 43–56. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00408-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00408-5)
36. *Batiot-Dupeyrat C., Gallego G.A.S., Mondragon F., Barrault J., Tatibouët J.-M.* CO₂ Reforming of methane over LaNiO₃ as precursor material // *Catalysis Today* 2005. V. 107–108. P. 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.014>
37. *Choudhary V.R., Rane V.H., Rajput A.M.* Selective oxidation of methane to CO and H₂ over unreduced NiO-rare earth oxide catalysts // *Catal. Lett.* 1993. V. 22. P. 289–297. <https://doi.org/10.1007/BF00807236>