

КОБАЛЬТ-САМАРИЕВЫЙ ОКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ – НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР КИСЛОРОДНОЙ И УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2023 г. А. С. Локтев^{1,2*}, В. А. Архипова², М. А. Быков³, А. А. Садовников¹, А. Г. Дедов^{1,2}

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

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

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия
*E-mail: al57@rambler.ru; genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 7 октября 2022 г.

После доработки 15 декабря 2022 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Разработан новый эффективный и устойчивый к зауглероживанию катализатор кислородной (ККМ) и углекислотной (УКМ) конверсии метана в синтез-газ на основе кобальтита самария, диспергированного в матрице оксида самария. В отличие от известных катализаторов на основе кобальтита самария, разработанный катализатор устойчив к зауглероживанию и содержит активные центры, более производительные по синтез-газу.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, углекислотная конверсия метана, кобальтит самария, оксид самария

DOI: 10.31857/S0028242123010082, **EDN:** UKRZFE

Синтез-газ (смесь $\text{CO} + \text{H}_2$) – важнейший полу-продукт переработки метана в водород и ценные продукты нефтехимии [1–5]. Затратность стадии получения синтез-газа делает актуальной задачей ее усовершенствование.

Энергозатратный промышленный процесс получения синтез-газа паровой конверсией метана (ПКМ) используется для получения продукта с высоким содержанием водорода.

Процесс кислородной конверсии метана (ККМ) – экзотермичен, а состав получаемого синтез-газа пригоден для последующей переработки в ценные продукты нефтехимии.

Получение синтез-газа углекислотной конверсией метана (УКМ) рассматривается как эффективный подход к утилизации двух основных парниковых газов – CO_2 и CH_4 [4–8].

Также известны подходы к получению синтез-газа с одновременным использованием нескольких окислителей – H_2O , O_2 и CO_2 [9, 10].

Термодинамические расчеты показывают, что во всех упомянутых процессах высокие значения конверсии CH_4 и селективности по CO и H_2 (более 90%) достижимы при температурах выше 800°C [4, 6, 7, 11, 12], а при 900°C достигают 100%.

Общий недостаток катализаторов получения синтез-газа – снижение их эффективности, вызванное образованием углерода на поверхности, поэтому создание новых устойчивых к зауглероживанию катализаторов по-прежнему сохраняет актуальность.

К числу эффективных катализаторов ККМ и УКМ относятся сложнооксидные никелевые и кобальтовые катализаторы, получаемые на основе перовскитов и перовскитоподобных материалов различного состава [4–7, 11–29]. Показано, что их эффективность во многом определяется формированием высокодисперсной металлической фазы никеля или кобальта, стабилизированной оксидами редкоземельных и ряда других элементов. Эти ок-

сиды, наряду с металлическим компонентом, также способны участвовать в каталитических превращениях субстратов.

Ранее нами было показано [23, 24], что формирование катализаторов КKM и УKM возможно и без предварительного получения полностью однофазного исходного материала. Можно получать катализаторы выпариванием водного раствора нитратов кобальта или никеля и редкоземельных элементов с последующим непродолжительным (2–3 ч) прокаливанием.

Согласно литературным данным, однофазный перовскит SmCoO_3 , синтезируемый цитратным методом или методом Печини, испытывался в реакциях КKM [18, 19] и УKM [25–28], но его эффективность была сравнительно невысокой. Ранее синтезированный нами выпариванием нитратных растворов и непродолжительным отжигом материал состава SmCoO_3 , содержащий наряду с перовскитом оксиды самария и кобальта [24], показал в реакции КKM выходы синтез-газа – 65–67% (750°C) и 95–96% (900°C); в реакции УKM выходы синтез-газа 48–51% (700°C) и 98–100% (900°C). После использования в КKM и УKM катализатор представлял собой композит, содержащий 23 мас. % Co, диспергированного в оксиде самария.

Недостаток этого и описанных в литературе аналогичных по составу катализаторов – существенное зауглероживание, которое при длительной эксплуатации способно привести к закупорке реактора. Согласно многочисленным литературным данным [3–7, 11–21], уменьшение размеров металлических частиц в катализаторах КKM и УKM может способствовать меньшему зауглероживанию катализатора. Одним из подходов к уменьшению размеров металлических частиц может служить уменьшение количества кобальта, равномерно распределенного в матрице катализатора.

Цель работы – синтез и исследование в реакциях КKM и УKM более устойчивого к зауглероживанию катализатора, содержащего 2 мас. % кобальта, диспергированного в матрице оксида самария.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катализатора использовали реагенты фирмы Sigma-Aldrich: самарий(III) нитрат гексагидрат CAS 13759-83-6; кобальт(II) нитрат гексагидрат, CAS 10026-22-9.

Навески $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в минимальном количестве дистиллированной воды. Раствор высушивали и прокачивали 1.3 ч при 500°C и 2 ч при 700°C. Количества реагентов соответствовали 2% (по массе) содержанию кобальта в полученном катализаторе. Далее синтезированный материал обозначен **KtSmCoO**.

Фазовый состав порошка полученного материала исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) с использованием базы данных International Center for Diffraction Data – ICDD.

Термогравиметрический анализ (ТГА) отработанных катализаторов проводили в потоке воздуха при скорости нагрева 10°/мин от 35 до 900°C. Обработку данных ТГА выполняли с использованием пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Исследование формы поверхности частиц катализатора проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000×. Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ). 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).

Реакции КKM и УKM вели в обогреваемом электропечью кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм), с аксиально расположенным карманом для термопары диаметром 8 мм. Использована хромель-алюмелевая термопара диаметром 1 мм в бронированном чехле. 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 КKM свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Схема установки аналогична приведенной в [30]. Катализатор разогревали до 900°C в потоке водорода или неразбавленных инертным газом смесей CH_4 с O_2 или CO_2 в соотношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$. Все газы произведены ОАО «Московский газопе-

рерабатывающий завод», чистота не менее 99.9%. Скорость подачи газовой смеси составляла в экспериментах по ККМ 7 или 12 (л/г·кат)ч⁻¹, а в экспериментах по УКМ – 15 (л/г·кат)ч⁻¹. При разогреве катализатора в токе водорода после прекращения его подачи реактор продували азотом и подавали газовую смесь реагентов. Изменение температуры в реакторе проводили с помощью программируемого регулятора температуры. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям, не прекращая подачу реагентов. Скорость газов на входе и выходе реактора измеряли пенным расходомером.

Анализ состава подаваемых газовых смесей и продуктов проводили методом ГЖХ, аналогично описанному в [30, 31] с использованием хроматографа ГАЛС 311. Газ-носитель – гелий, детектор по теплопроводности. Насадочную стальную колонку длиной 2 м и диаметром 5 мм с порпаком Q использовали для детектирования метана, CO₂, этилена и этана, а также суммарного содержания водорода, кислорода, азота и СО. Температура анализа 70°C. Для детектирования водорода, кислорода, азота, метана и СО использовали также аналогичную колонку с цеолитом NaX при 30°C. Данные хроматографического анализа обрабатывали с использованием программно-аппаратного комплекса ЭКОХРОМ.

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 СО $Y(\text{CO})$ (%) 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) СО на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ – количество (моль) поданного в реактор метана. Выход CO₂ в реакции ККМ рассчитан аналогичным образом

Выход СО $Y(\text{CO})$ (%) 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) СО на выходе из реактора, $W_{\text{in}}(\text{CH}_4)$ и $W_{\text{in}}(\text{CO}_2)$ – соответственно, количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

В специально проведенных экспериментах по ККМ и УКМ в реакторе без катализатора было обнаружено небольшое зауглероживание стенок реактора преимущественно после слоя кварцевой насадки или кварцевого волокна. При этом в отходящих газах наряду с непрореагировавшими реагентами в условиях реакции УКМ фиксировали следовые количества СО и водорода. В условиях же реакции ККМ без катализатора при 900°C отходящие газы содержали 15% H₂, 25% СО, 7% CO₂, 3% C₂H₄, 50% CH₄.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированного материала **KtSmCoO** (1) и отработанных катализаторов после ККМ (2, 3, катализатор **KtSmCoO** предвосстановлен в разных условиях, см. далее по тексту) и УКМ (4).

Согласно данным РФА, **KtSmCoO** представляет собой кобальт-самариевый оксидный композит, содержащий фазы кобальтита самария Sm₂CoO₄ и

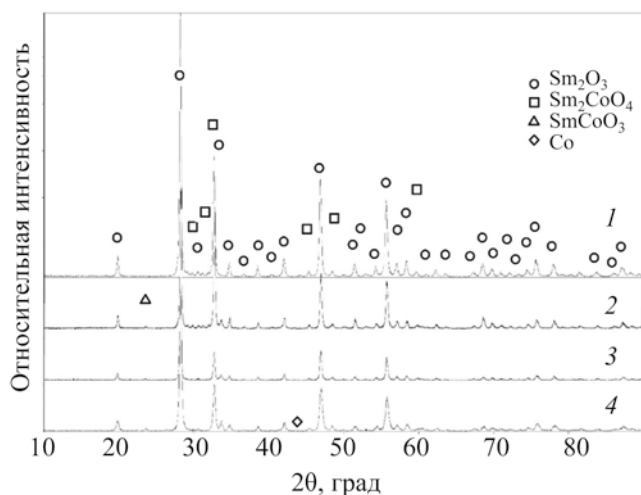


Рис. 1. Дифрактограммы порошков исходного материала KtSmCoO (1) и сформировавшихся из него композитов после ККМ (2, 3) и УКМ (4).

Sm_2O_3 в массовом соотношении 1:26, рассчитанном методом Ритвельда [32]. Это соответствует массовому содержанию кобальта 0.5% вместо ожидавшихся 2% и может быть связано с присутствием рентгеноаморфных кобальтсодержащих компонентов. В то же время, данные ЛРСМА образца после ККМ и УКМ (приведены далее по тексту на рис. 3 и 6) показали среднее содержание кобальта около 2%, что совпадает с его ожидаемым содержанием в синтезированном предшественнике катализатора KtSmCoO .

Результаты кислородной конверсии метана

Первая серия экспериментов по ККМ с использованием KtSmCoO (табл. 1), проведена при ра-

Таблица 1. Результаты ККМ в присутствии KtSmCoO , разогретого до 900°C в смеси CH_4 и O_2

№ пп	Время, мин	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO
1	25	900	32	97	5	5
2	320	900	97	96	79	79
3	435	900	99	99	94	94
4	560	850	94	99	77	77
5	635	800	83	99	63	63
6	725	750	29	99	0	0
7	805	900	97	99	93	93

зогреве катализатора до 900°C в смеси CH_4 и O_2 , подаваемой со скоростью $7 (\text{л}\cdot\text{г}\cdot\text{кат})^{-1}$. Данные табл. 1 показывают, что при 900°C происходило постепенное увеличение выходов CO и H_2 , после 5 ч достигших 79% (опыты № 1, 2; табл. 1). Продолжительное время формирования активных центров катализатора может быть обусловлено как затрудненным доступом реагентов к кобальтсодержащим компонентам, локализованным внутри частиц оксида самария, так и повышенной устойчивостью к восстановлению частиц Sm_2CoO_4 в присутствии избытка Sm_2O_3 . Продолжение ККМ при 900°C (№ 3; табл. 1) вело к возрастанию выходов CO и H_2 , достигших 94%. Последующее снижение температуры вызвало уменьшение выходов CO и H_2 , которые при 850°C составили 77%, а при 800°C – 63%. Уменьшение температуры в реакторе до 750°C сделало катализатор неактивным в ККМ, происходило только глубокое окисление метана. Но при последующем повышении температуры до 900°C выходы CO и H_2 увеличились и достигли 93%.

Таким образом, результаты табл. 1 показывают, что сформировавшийся композит-катализатор ККМ, содержащий 2 мас. % Co , обеспечивает высокий выход синтез-газа при 800 – 900°C . Испытанный нами ранее синтезированный по аналогичной методике материал состава SmCoO_3 , содержащий наряду с перовскитом оксиды самария и кобальта [24], в ходе ККМ образовывал композит, содержащий 23 мас. % Co и показывал при 900°C выходы синтез-газа 95–96%. Этот катализатор сразу проявлял высокую эффективность, но подвергался сильному зауглероживанию поверхности с образованием углеродных нитей и нанотрубок.

В то же время, на РЭМ-микрофотографии KtSmCoO после его использования в ККМ отсутствуют признаки значительного зауглероживания в виде углеродных волокон и нанотрубок (рис. 2а, б).

Данные ЛРСМА отработанного катализатора (рис. 3) показали отсутствие углерода и среднее содержание элементов в частицах катализатора, соответствующее составу исходного материала, содержащего 2 мас. % Co .

Фазовый состав катализатора, выгруженного из реактора после проведения ККМ, не изменился (дифрактограмма 2 на рис. 1). Отсутствие на дифрактограмме отработанного катализатора фазы металлического кобальта, который согласно [19, 28]

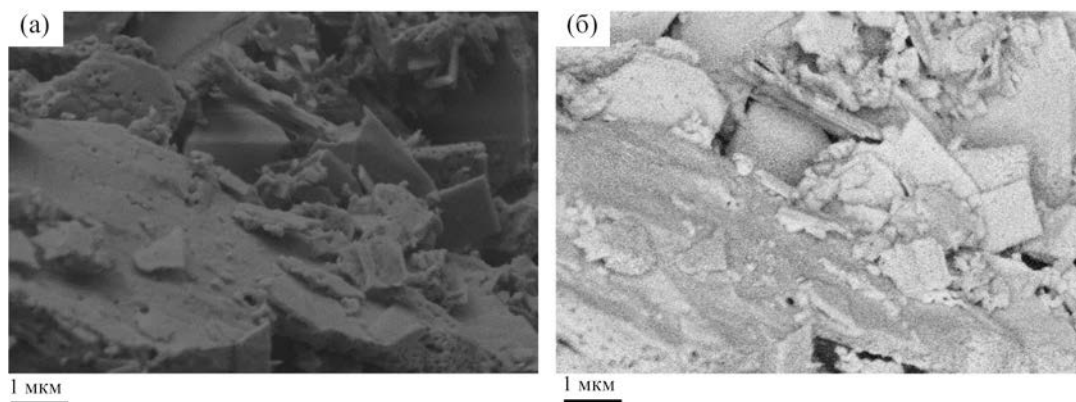


Рис. 2. Микрофотография композита, полученного из $KtSmCoO$ после ККМ в условиях, приведенных в табл. 1: а – с использованием детектора вторичных электронов; б – с использованием детектора обратно отраженных электронов.

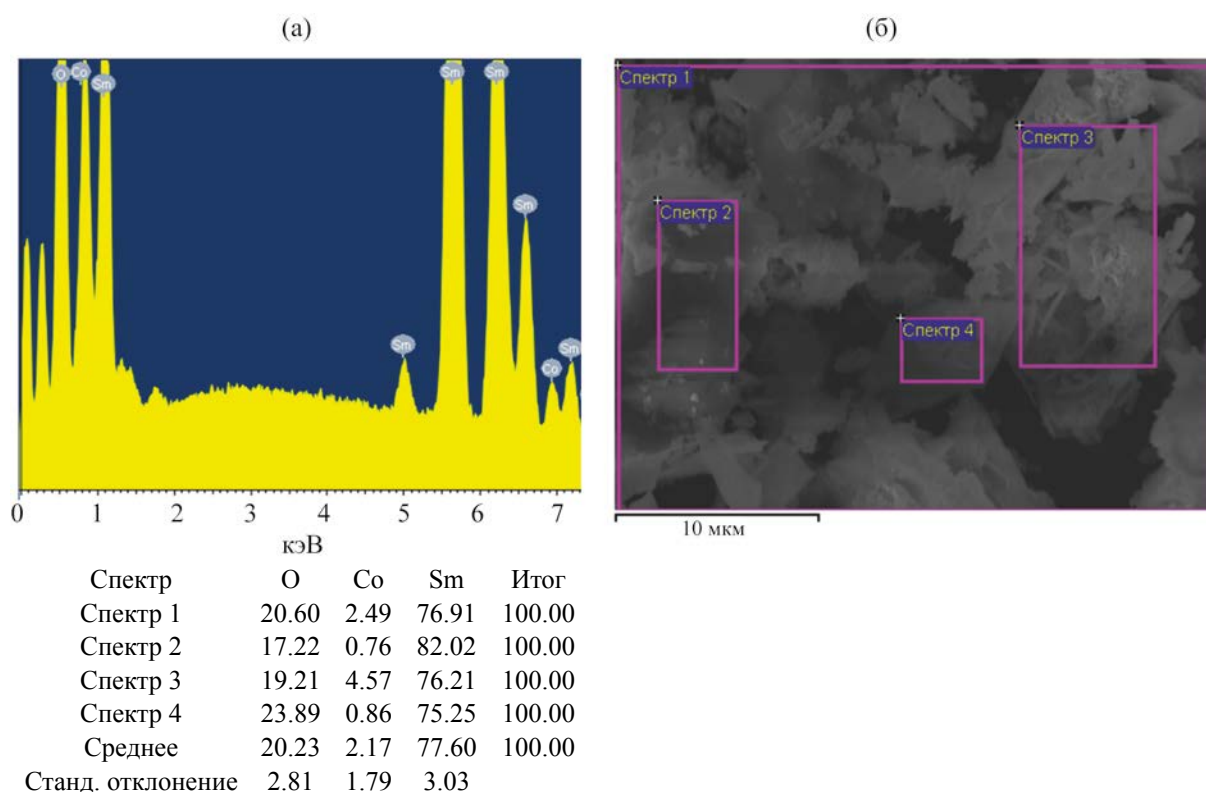
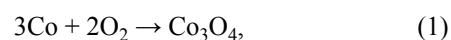


Рис. 3. Результаты ЛРСМА катализатора на основе $KtSmCoO$ после ККМ в условиях, приведенных в табл. 1: а – спектрограмма с рефлексами обнаруженных элементов; б – электронное изображение поверхности катализатора с указанием областей, на которых проводилось детектирование элементов.

должен присутствовать в катализаторах на основе кобальтатов РЗЭ, использованных в ККМ, можно связать с малыми размерами частиц кобальта, не детектируемых методом РФА. Кроме того, актив-

ные частицы металлического кобальта в условиях ККМ способны вступать в реакции окисления (1) и последующего образования Sm_2CoO_4 (2):



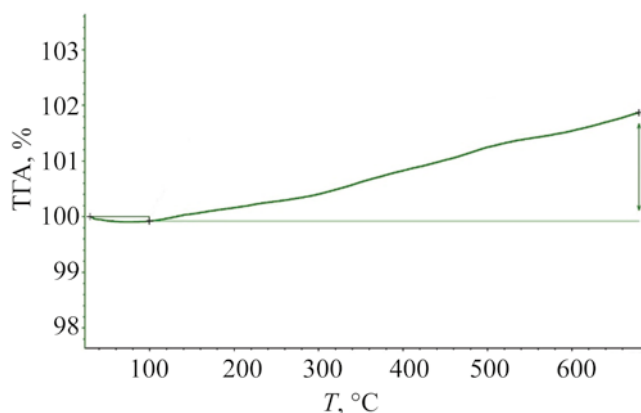
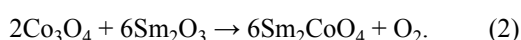


Рис. 4. Результаты ТГА катализатора после проведения КKM в условиях, указанных в табл. 1.



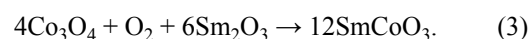
Последнее предположение согласуется с возросшим (по сравнению с исходным материалом) содержанием фазы Sm_2CoO_4 – с 4 до 8 мас. % (по Ритвельду).

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после КKM (рис. 4) показали, что при его нагреве до 100°C происходит незначительное уменьшение его массы, вероятно за счет удаления воды и сорбированных газов, а далее происходит увеличение массы, достигающее при 700°C 1.95%. Это увеличение массы можно связать как с протеканием реакций (1) и (2) с участием металлическо-

Таблица 2. Результаты КKM в присутствии KtSmCoO , предвосстановленного водородом при 900°C .

№ пп	Время, мин	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO
1	50	900	34	99	4	4
2	355	900	90	99	72	72
3	515	900	98	99	91	91
4	610	850	95	98	80	80
5	710	800	81	99	57	57
6	790	750	40	99	0	0
7	855	900	98	98	84	84
8	1045	900	99	98	87	87
9	1160	900	99	99	84	84

го кобальта, его оксида и оксида самария, так и с возможным образованием фазы перовскита по реакции (3):



Заметного уменьшения массы, связанного со сгоранием углеродистых отложений, не зафиксировано.

С целью ускорения достижения высоких выходов синтез-газа в реакции КKM, была проведена серия экспериментов с предварительным разогревом катализатора KtSmCoO до 900°C в токе водорода, восстановлением катализатора при данной температуре в течение 1 ч, и последующей подачей смеси CH_4 и O_2 со скоростью $12 \text{ (л/г}\cdot\text{кат)}\text{ч}^{-1}$. Результаты приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 показывают, что процедура предвосстановления KtSmCoO водородом не привела к улучшению результатов КKM. Для формирования эффективного катализатора КKM при 900°C потребовалось около 6 ч. Как и в предыдущей серии экспериментов, продолжение КKM при данной температуре позволяло увеличить выходы CO и H_2 , достигших 91%. Последующее снижение температуры также ожидаемо привело к уменьшению выходов CO и H_2 , которые при 850°C составили 80%, а при 800°C – 57%.

Уменьшение температуры в реакторе до 750°C также сделало катализатор неактивным в КKM, происходило только глубокое окисление метана. Но при последующем повышении температуры до 900°C выходы CO и H_2 увеличились и достигли 84–87%; однако они оказались меньшими, чем на катализаторе, не подвергнувшись предварительному восстановлению водородом. Эти результаты показывают, что предвосстановление KtSmCoO водородом не ускорило формирование металлического кобальта, присутствие которого, согласно [19, 28], требуется для эффективного протекания КKM.

Данные РФА порошка катализатора, выгруженного из реактора после использования в этой серии экспериментов (дифрактограмма 3, рис. 1), показали существенное увеличение содержания фазы Sm_2CoO_4 – с 4 до 41%, а также образование фазы SmCoO_3 – 3% (по Ритвельду). Формирование этих фаз можно объяснить взаимодействием образовавшегося при восстановлении водородом металличе-

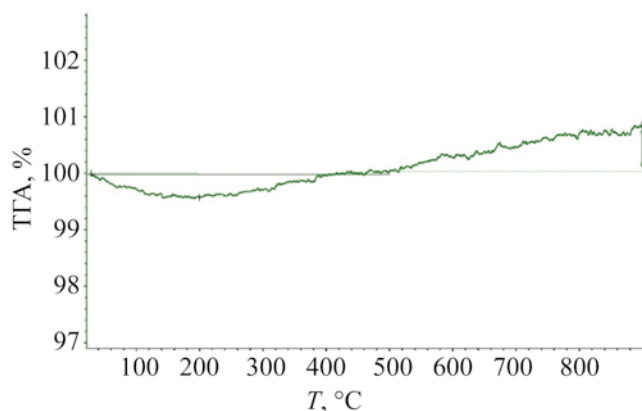


Рис. 5. Результаты ТГА предвосстановленного водородом катализатора после проведения ККМ в условиях, указанных в табл. 2.

ского кобальта с кислородом подаваемой газовой смеси и избытком оксида самария по реакциям (1)–(3).

Результаты ТГА предвосстановленного водородом **KtSmCoO** после проведения ККМ в условиях, указанных в табл. 2, приведены на рис. 5. Как и после предыдущей серии экспериментов по ККМ, отработанный катализатор при нагреве до 200°C характеризовался незначительным уменьшением массы, по-видимому, обусловленным удалением воды и сорбированных газов. Выше 400°C было зафиксировано незначительное увеличение массы – 0.83%. Это увеличение массы можно связать с протеканием реакций (1)–(3) с участием наноразмер-

ных частиц металлического кобальта и его оксида, не зафиксированных методом РФА. Значительных потерь массы, соотносимых со сгоранием углеродистых отложений, не наблюдалось.

Таким образом, некоторое уменьшение эффективности в ККМ катализатора, предвосстановленного водородом, обусловлено не его зауглероживанием, а другими факторами. Так, авторы [29], изучавшие реакцию ККМ в присутствии перовскита LaNiO_3 , считают, что его низкая эффективность в определенной степени связана с образованием неактивного La_2NiO_4 . Возможно, в нашем случае обнаруженное высокое содержание в катализаторе после ККМ фазы Sm_2CoO_4 , стабилизированной оксидом самария, аналогичным образом может приводить к снижению его эффективности.

Результаты углекислотной конверсии метана

При проведении экспериментов по УКМ были учтены результаты ККМ и работ [25–27], согласно которым предвосстановление водородом не является необходимой стадией для формирования эффективного катализатора УКМ. Катализатор **KtSmCoO** разогревали до 900°C в потоке эквимолярной смеси CH_4 и CO_2 , подаваемой в реактор со скоростью 15 (л/г·кат) ч^{-1} . Результаты приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 показывают, что, как и при проведении ККМ, выходы CO и H_2 при 900°C постоянно увеличивались и через 6.8 ч достигли соответствен-

Таблица 3. Результаты экспериментов по УКМ на катализаторе **KtSmCoO** (разогрев катализатора до 900°C в потоке реагентов)

№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %		№ пп	Время, мин	T, °C	Конверсия, %		Выход, %	
			CH_4	O_2	H_2	CO				CH_4	O_2	H_2	CO
1	10	900	48	64	26	45	11	438	900	89	93	88	87
2	55	900	52	68	36	51	12	508	900	88	94	87	87
3	95	900	60	74	49	62	13	552	900	88	93	87	86
4	145	900	68	80	58	68	14	597	800	59	70	52	60
5	200	900	74	83	69	73	15	612	800	57	69	54	60
6	260	900	78	86	76	78	16	672	700	12	22	8	13
7	305	900	79	88	79	79	17	692	700	12	23	7	12
8	340	900	82	88	79	79	18	762	600	5	7	0	0
9	390	900	83	89	82	80	19	822	900	91	96	91	88
10	408	900	90	96	90	91	20	842	900	91	96	91	88

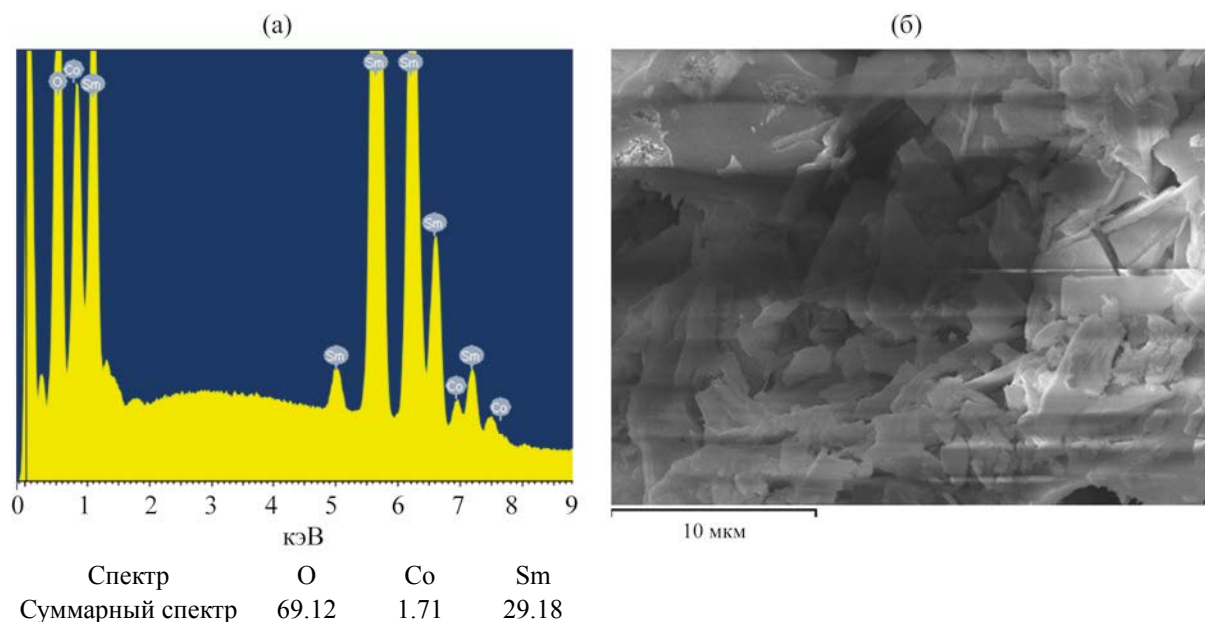


Рис. 6. Результаты ЛРСМА катализатора после УКМ в условиях, приведенных в табл. 3: а – спектрограмма с рефлексиями обнаруженных элементов, б – электронное изображение поверхности катализатора, на которой проводилось детектирование элементов.

но 91 и 90%. Далее выходы CO и H_2 незначительно уменьшились и сохраняли постоянные значения 86–88%. Последующее снижение температуры до 800°C привело к уменьшению выходов CO и H_2 , соответственно, до 60% и 52–54%. Дальнейшее снижение температуры до 700°C уменьшило выход CO до 12–13% и выход H_2 до 7–8%.

Наблюдавшееся при снижении температуры образование значительного количества воды и более высокие выходы CO по сравнению с водородом

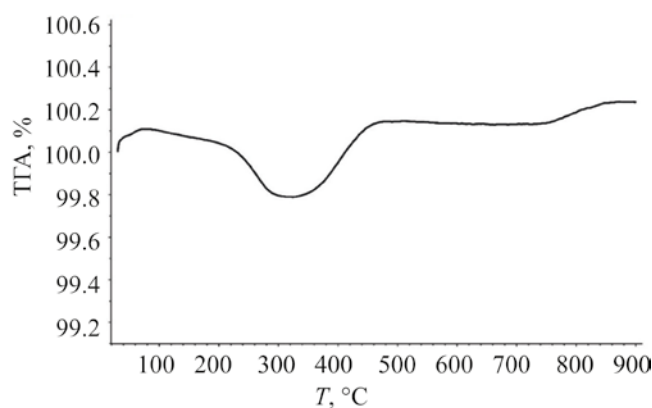
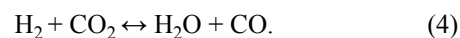


Рис. 7. Результаты ТГА катализатора после проведения УКМ в условиях, указанных в табл. 3.

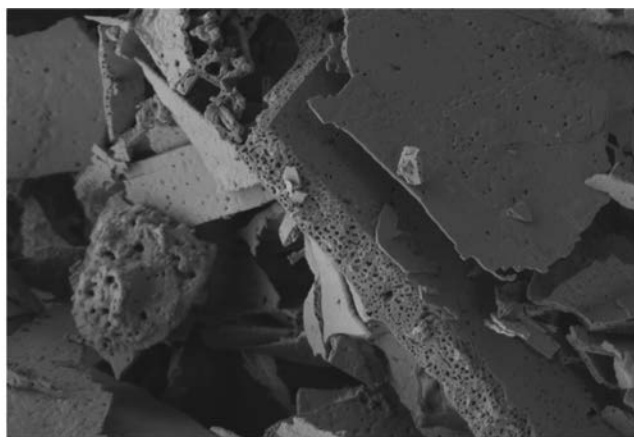
указывают на возрастание интенсивности протекания обратной реакции водяного газа:



При 600°C образование синтез-газа полностью прекращалось. Последующий нагрев катализатора до 900°C восстановил его эффективность в получении синтез-газа. Выходы CO и H_2 составили соответственно 88% и 91%.

На дифрактограмме порошка катализатора после УКМ (дифрактограмма 4, рис. 1) были зафиксированы интенсивные рефлексы Sm_2O_3 ; также зафиксировано образование 9 мас. % (по Ритвельду) Sm_2CoO_4 и следовые количества металлического кобальта. Катализатор притягивался магнитом, что указывает на присутствие металлического кобальта в виде частиц, размеры которых не позволяют их зафиксировать методом РФА.

Данные ЛРСМА образца после УКМ (рис. 6) указывают на содержание 2 мас. % кобальта в частицах катализатора, что соответствует его содержанию в синтезированном KtSmCoO . Это согласуется с предположением о том, что значительная часть кобальта представлена частицами, не фиксируемыми на дифрактограмме.



1 мкм

Рис. 8. Микрофотография катализатора после проведения УКМ (с использованием детектора вторичных электронов).

Результаты ТГА композита, выгруженного из реактора после УКМ, показаны на рис. 7. Отработанный катализатор характеризовался незначительными изменениями массы в диапазоне 0.6 мас. %. До 350°C происходило уменьшение массы на 0.32%, видимо вызванное удалением сорбированной воды и газов. Выше 300°C наблюдалось увеличение массы на 0.36%, вероятно связанное с окислением металлического кобальта. Выше 700°C имело место увеличение массы на 0.1%, возможно вызванное протеканием реакций (1)–(3). Потерь массы, соотносимых со сгоранием углеродистых отложений, не наблюдалось.

Результаты исследования выгруженного из реактора катализатора после использования в УКМ методом растровой электронной микроскопии приведены на рис. 8. На РЭМ-микрофотографии видны неравномерно распределенные по размерам плоские частицы катализатора толщиной около 200 нм с порами диаметром около 40 нм. При этом отсутствуют фрагменты, соотносимые с углеродными отложениями и волокнами.

Ранее нами был испытан в УКМ катализатор состава SmCoO_3 , полученный по аналогичной упрощенной методике. Синтезированный материал наряду с перовскитом SmCoO_3 содержал оксиды самария и кобальта [24]. При 800–900°C этот катализатор показывал близкие к количественному выходы синтез-газа, однако содержал в 10 раз

больше кобальта, чем KtSmCoO , и подвергался существенному зауглероживанию, что могло привести к закупорке реактора. В работах [25–27] реакцию УКМ проводили на катализаторе, образующемся из перовскита SmCoO_3 , синтезированного цитратным золь-гель методом. При 800°C конверсия метана и CO_2 составляла 93%, а выходы CO и H_2 соответственно 65 и 67% [25–27]. Полученный нами катализатор KtSmCoO при 800°C показывал близкие значения выходов CO и H_2 – 60% и 52–54% соответственно, но при конверсии метана 57–59% и конверсии CO_2 69–70%, что указывает на более высокую селективность. В отличие от катализаторов состава SmCoO_3 , описанных в [24–27], разработанный нами катализатор на основе KtSmCoO не подвергся зауглероживанию в процессе УКМ. Производительность по CO в реакции УКМ катализатора на основе KtSmCoO составила 6000 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 8658 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Производительность по водороду составила 5400 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 8373 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Ранее испытанный нами в УКМ катализатор состава SmCoO_3 , полученный по аналогичной методике [24], был существенно менее производителен. Его производительность по CO составила 762 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 855 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C), а по водороду 762 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (800°C) и 864 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$ (900°C). Описанный в [25–27] однофазный перовскит SmCoO_3 демонстрировал при 800°C производительность по CO и водороду лишь 231 моль/г.-ат. $\text{Co}/\text{ч}$.

Таким образом, катализатор УКМ на основе KtSmCoO не только не подвергался зауглероживанию, но и проявил высокую производительность по синтез-газу в расчете на г-атом содержащегося в нем кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован новый устойчивый к зауглероживанию катализатор ККМ и УКМ. Показано, что синтезированный материал KtSmCoO , содержащий 2 мас. % Co , состоит из оксида самария и Sm_2CoO_4 .

Катализатор, сформировавшийся на основе KtSmCoO *in situ* в процессе ККМ, показал выходы синтез-газа 63% при 800°C и 93–94% при 900°C.

Установлено, что катализатор, формируемый *in situ* в процессе КKM более эффективен, чем полученный предвосстановлением **KtSmCoO** водородом.

В реакции УKM катализатор, сформировавшийся *in situ* на основе **KtSmCoO**, показал гораздо более высокую, по сравнению с известными аналогами, производительность по синтез-газу в расчете на г-атом содержащегося в нем кобальта. Выходы синтез-газа составили 50–60% при 800°C и 88–90% при 900°C. Важным преимуществом нового катализатора является полное отсутствие зауглероживания как в процессе КKM, так и в процессе УKM. Разработанный подход к получению устойчивых к зауглероживанию катализаторов КKM и УKM может быть применен и для получения материалов, содержащих другие редкоземельные элементы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 20–13–00138 (синтез катализатора, каталитические эксперименты) и в рамках государственного задания ИНХС РАН (исследования методами РФА и ЛРСМА).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Архипова Вероника Александровна, магистрант РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2751-4840>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rostrup-Nielsen J.R.* Syngas in perspective // *Catalysis Today*. 2002. V. 71. № 3–4. P. 243–247. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00454-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0).
2. *Liu K., Song C., Subramani V.* Hydrogen and syngas production and purification technologies. Wiley-Interscience, 2009. 533 p.
3. *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)
4. *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>
5. *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. // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 1. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115> [Моисеев И.И., Локтев А.С., Шляхтин О.А., Мазо Г.Н., Дедов А.Г. Новые подходы к созданию никелевых, кобальтовых и никель-кобальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ. // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 8. С. 833–859. <https://doi.org/10.53392/00282421-2019-59-8-833>].
6. *Ranjekar A.M., Yadav G.D.* Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. // *J. of the Indian Chemical Soc.* 2021. V. 98. I. 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
7. *Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J.* A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // *Catalysis Today*. 2021. V. 365. P. 2–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>.
8. *Zhenghong B., Fei Y.* Catalytic conversion of biogas to syngas via dry reforming process // *Advances in*

- Bioenergy. 2018. V. 3. P. 43–76. <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. 463–484. <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. 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>
 14. 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>
 15. 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>
 16. 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>
 17. 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>
 18. Peña M.A., Fierro J.L.G. Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides // *Chem. Reviews*. 2001. V. 101. № 7. P. 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
 19. Lago R., Bini G., Peña M.A., Fierro J.L.G. Partial oxidation of methane to synthesis gas using LnCoO₃ perovskites as catalyst precursors // *J. of Catalysis*. 1997. V. 167. № 1. P. 198–209. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1580>
 20. 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>
 21. 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 // *Chem. Reviews*. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368. <https://doi.org/10.1021/cr500032a>
 22. 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>
 23. Dedov A.G., Loktev A.S., Ivanov V.K., Bykov M.A., Mukhin I.E., Lidzhiev 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> [Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Rogaleva E.B., 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>].
 24. Loktev A.S., Mukhin I.E., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Osipov A.K., Dedov A.G. Novel high-performance catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 526–543. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020207> [Локтев А.С., Мухин И.Е., Быков М.А., Садовников А.А., Осипов А.К., Дедов А.Г. Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // Нефтехимия. 2022. Т. 62. № 3. С. 387–407. <https://doi.org/10.31857/S0028242122030078>].
 25. 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>
 26. 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>
27. *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.
28. *Toniolo F.S., Newton R., Magalhaes S.H., Perez C.A.C., Schmal M.* Structural investigation of LaCoO₃ and LaCoCuO₃ perovskite-type oxides and the effect of Cu on coke deposition in the partial oxidation of methane // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2012. V. 117–118. P. 156–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.009>
29. *Vella L.D., Villoria J.A., Specchia S., Mota N., Fierro J.L.G., Specchia V.* Catalytic partial oxidation of CH₄ with nickel–lanthanum-based catalysts // *Catal. Today*. 2011. V. 171. P. 84–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.074>
30. *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 // *Appl. Catalysis A: General*. 2015. V. 489. P. 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.10.027>
31. *Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Kutsev S.V., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I.* Ni(Co)-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O₂ mesoporous materials in partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // *Chem. Engineering J.* 2016. V. 290. P. 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.066>
32. *Rietveld H.M.* A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // *J. of Appl. Crystallography*. 1969. V. 2. P. 65–71. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>