

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ Ni/La₂O₃ – ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КИСЛОРОДНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ

© 2022 г. Академик РАН А. Г. Дедев^{1,2,3}, А. С. Локтев^{1,2,3,*,**}, А. В. Гавриков³, М. А. Быков⁴,
И. Е. Мухин¹, А. Б. Илюхин³

Поступило 13.05.2022 г.

После доработки 12.07.2022 г.

Принято к публикации 17.07.2022 г.

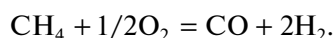
Разработан новый способ получения наноразмерных композитов Ni/La₂O₃, эффективных катализаторов реакции кислородной конверсии метана (ККМ) в синтез-газ. Катализаторы образуются *in situ* в процессе ККМ из LaNiO₃, полученного термическим разложением гетерометаллических нитратных комплексов La–Ni. Катализаторы позволяют получать синтез-газ с выходом, близким к 100%, и характеризуются устойчивостью к зауглероживанию.

Ключевые слова: синтез-газ, кислородная конверсия метана, перовскиты, LaNiO₃

DOI: 10.31857/S2686953522600155

ВВЕДЕНИЕ

Синтез-газ (СГ, смесь СО и Н₂) – один из ключевых полупродуктов переработки метана в продукты нефтехимии и топливо для водородной энергетики. К числу наиболее перспективных процессов получения СГ относится кислородная конверсия метана (ККМ):



Достоинства ККМ, по сравнению с широко используемой в настоящее время паровой конверсией метана, – экзотермичность ($\Delta_r H_0^{298} = -36$ кДж моль⁻¹ CH₄) и состав получаемого СГ (Н₂/СО = 2), позволяющий непосредственно использовать его в синтезе метанола и углеводов по реакции Фишера–Тропша [1, 2].

Равновесие ККМ существенно смещено в сторону образования продуктов при 800°C, но в от-

сутствие катализатора ККМ протекает с заметной скоростью лишь выше 1100°C [1, 3].

Известно [1–4], что способ получения катализаторов одинакового состава определяет их морфологические характеристики, дисперсность активных компонентов и др. – и, таким образом, позволяет варьировать их активность, селективность и стабильность.

Эффективные катализаторы ККМ содержат как благородные металлы, так и Со, Ni или их сплавы на различных носителях, и при 800–900°C обеспечивают высокую степень превращения метана и селективность по СО и Н₂ [1–7]. Традиционный метод получения таких катализаторов – пропитка носителя раствором солей металлов с последующей сушкой и термическим разложением в восстановительной среде. Образующиеся композиты содержат наночастицы металла в матрице и на поверхности оксидного носителя.

В последнее время для формирования катализаторов ККМ широко используют подход, основанный на предварительном получении сложнооксидных систем, в том числе перовскитов [1–8]. К числу таких интенсивно исследуемых оксидов принадлежит LaNiO₃ [8–18]. Результаты этих работ подтверждают влияние метода получения LaNiO₃ на активность, селективность и стабильность образующихся катализаторов ККМ – композитов Ni/La₂O₃. Метод получения LaNiO₃ влияет на микроморфологические характеристики самого перовскита и формируемых композитов Ni/La₂O₃. Поскольку для LaNiO₃ характерна

¹Российский государственный университет нефти и газа (Научно-исследовательский университет) им. И.М. Губкина, 119991 Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

*E-mail: al57@rambler.ru

**E-mail: genchem@gubkin.ru

отрицательная нестехиометрия по кислороду ($\text{LaNiO}_{3-\delta}$), ее величина (δ) также зависит от способа получения, и, в свою очередь, влияет на особенности структуры образца и его поведение в каталитической реакции.

В данной работе предложен новый метод синтеза эффективных катализаторов ККМ на основе LaNiO_3 . Метод основан на образовании LaNiO_3 в результате термолиза простых комплексов $[\text{Ni}(\text{bpy})_3][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{MeCN})]$ (**1**) и $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{La}(\text{NO}_3)_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{MeCN}$ (**2**), где $\text{bpy} = 2,2'$ -бипиридил, $\text{phen} = 1,10$ -фенантролин. Новый способ получения LaNiO_3 влияет на свойства композитов $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$, формирующихся *in situ* при проведении ККМ и являющихся более эффективными катализаторами, чем композиты аналогичного состава, полученные известными методами.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез и свойства предшественников катализаторов ККМ. Синтез и свойства комплексов **1** и **2** детально описаны в [19]. Однофазность вновь полученных комплексов **1** и **2** подтверждена рентгенофазовым анализом (РФА). Получение LaNiO_3 проводили термолизом твердых комплексов **1** и **2** (нагревание со скоростью $5^\circ\text{C}\ \text{мин}^{-1}$ до 800°C , выдерживание при 800°C в течение 3 ч).

Согласно данным РФА (рис. 1а), продуктом термолиза **1** (далее $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$) является LaNiO_3 с примесью NiO . Отсутствие рефлексов La_2O_3 , вероятно, связано с малым количеством этой фазы и небольшими размерами ее кристаллитов [19, 20]. Продукт термолиза **2** (далее $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$) — практически однофазный LaNiO_3 . Причины различий в составе продуктов термолиза комплексов, подобных **1** и **2**, обсуждаются в [19, 20].

В [19] показано, что оба исходных образца LaNiO_3 образованы частицами перовскита размером 150–200 нм, состоящими из кристаллитов размером 20–24 нм.

Удельная площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$, составила $5.89\ \text{м}^2\ \text{г}^{-1}$ для $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ и $7.40\ \text{м}^2\ \text{г}^{-1}$ для $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$. Большая площадь поверхности $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$, вероятно, обусловлена выделением большего количества газообразных продуктов при сгорании комплекса **2** за счет большего содержания углерода в phen по сравнению с bpy [19, 20].

Методика каталитических экспериментов. $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ или $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ (0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм), помещали в обогреваемый кварцевый реактор проточного типа на подложке из кварцевого волокна. Свободный объем реактора заполняли кварцевой крошкой. Катализатор разогревали до заданной температуры без предва-

рительного восстановления, подавая в реактор неразбавленную инертным газом смесь CH_4 с O_2 в объемном отношении $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ со скоростью 12 л/(г катализатора в ч). Далее температуру изменяли до других заданных значений. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии. Конверсию и выход продуктов рассчитывали по результатам анализа исходной смеси и продуктов реакции. Результаты приведены на рис. 2. Образцы, полученные из $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ и $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ в ходе ККМ, обозначены как $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$ и $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{2})$.

Результаты и их обсуждение. Катализаторы на основе $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ и $\text{LaNiO}_3(\mathbf{2})$ при 800 – 900°C демонстрируют высокие значения конверсии CH_4 и выходов CO и H_2 (рис. 2), возрастающие с повышением температуры, достигающие при 900°C значений, близких к 100%, и уменьшающиеся при последующем снижении температуры. Но при первоначальном нагреве до 750°C протекало только окисление метана до H_2O и CO_2 . Это наблюдение согласуется с предложенным в [15–17] маршрутом ККМ в присутствии LaNiO_3 , согласно которому ниже 750°C происходит сгорание CH_4 до H_2O и CO_2 , а при повышении температуры в результате углекислотной и паровой конверсии метана образуются CO и H_2 .

Следует отметить, что композит, сформированный в экспериментах с $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$, катализировал ККМ и при снижении температуры с 850°C до 750°C , но выходы CO и H_2 были меньше. Полученные результаты согласуются с данными [8–18], согласно которым катализаторами ККМ являются не исходные перовскиты, а композитные материалы, содержащие частицы металлического никеля, диспергированные в матрице оксида лантана. Данные композиты образуются в результате взаимодействия исходного перовскита с метан-кислородной смесью и продуктами ее превращений при высоких температурах.

Данные РФА отработанных катализаторов показывают, что композит $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$, образовавшийся при конечной температуре ККМ 750°C , содержит Ni и $\text{La}(\text{OH})_3$ в качестве основных фаз, а также $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и NiO (рис. 1б). Отсутствие рефлексов La_2O_3 — фазы, характерной для катализаторов ККМ, полученных из LaNiO_3 [9, 10, 12, 13, 18], — вероятно, связано с малым содержанием этой фазы, обусловленным взаимодействием сильноосновного La_2O_3 с H_2O и CO_2 с образованием $\text{La}(\text{OH})_3$ и карбонатов даже в условиях ККМ. Поскольку эксперимент с $\text{LaNiO}_3(\mathbf{1})$ завершился при 750°C , присутствие в $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{1})$ значительных количеств $\text{La}(\text{OH})_3$ и $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ соответствует предложенному в [15–17] механизму реакции ККМ, катализируемой LaNiO_3 .

В то же время композит $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3(\mathbf{2})$, образовавшийся при конечной температуре экспери-

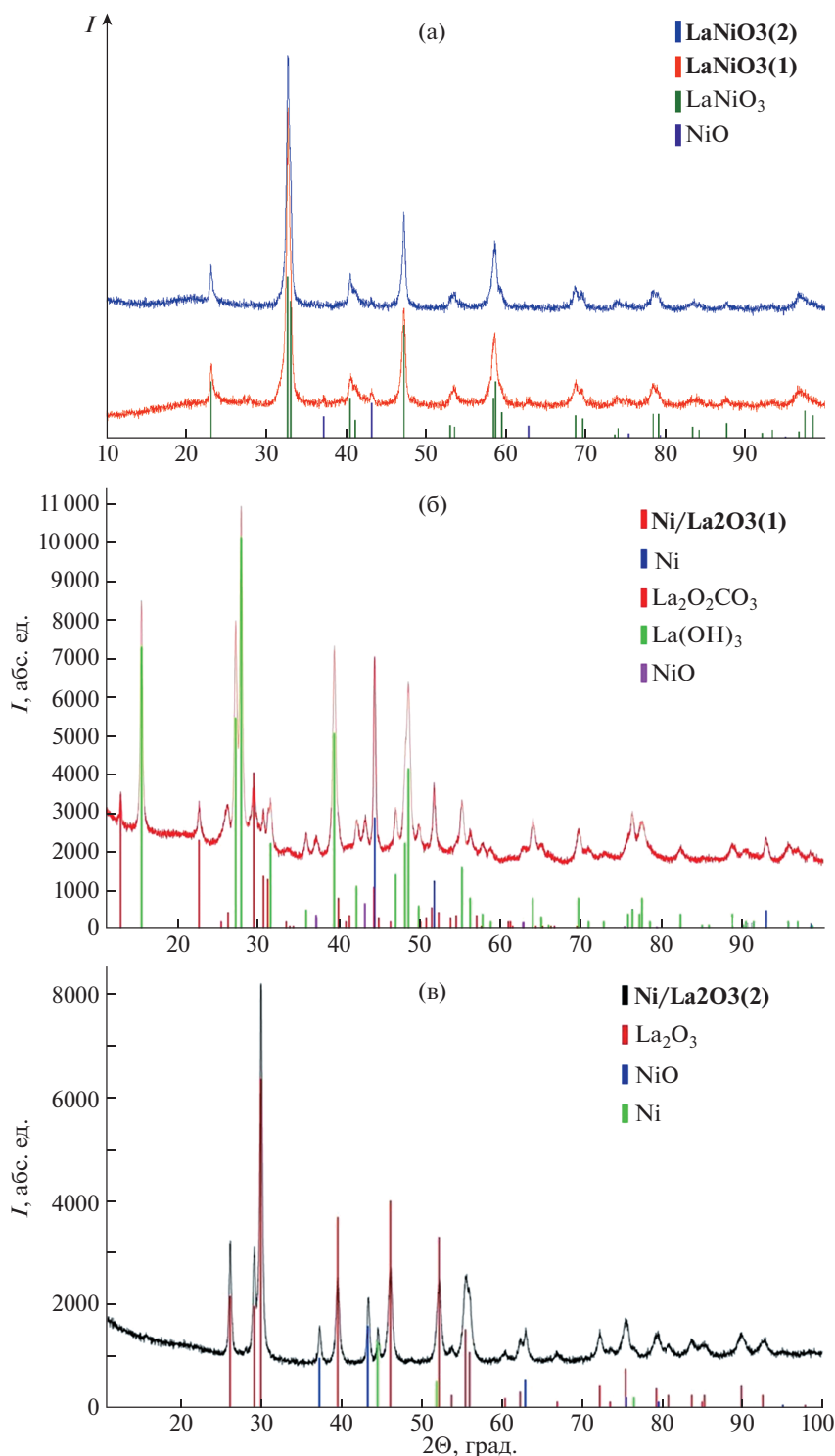


Рис. 1. Дифрактограммы LaNiO₃(1) и LaNiO₃(2) (а), Ni/La₂O₃(1) (б) и Ni/La₂O₃(2) (в).

мента 850°C, содержит только La₂O₃ и диспергированный в его матрице Ni (рис. 1в). Это доказывает, что выше 750°C ККМ протекает более селективно, не сопровождается образованием значительных количеств H₂O и CO₂, взаимодействующих с La₂O₃.

На основе данных РФА по формуле Шеррера оценены размеры частиц никеля в отработанных катализаторах — 29.4 нм для композита Ni/La₂O₃(1) и 33.1 нм для композита Ni/La₂O₃(2). Размеры частиц La₂O₃, рассчитанные по формуле Шеррера, лежат в интервале 60–70 нм.

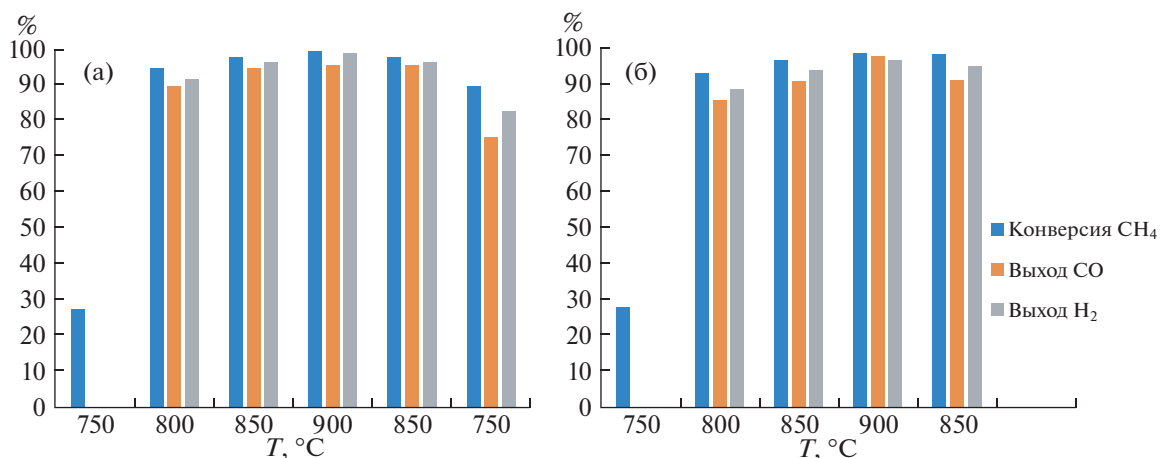


Рис. 2. Результаты ККМ с использованием $\text{LaNiO}_3(1)$ (а) и $\text{LaNiO}_3(2)$ (б).

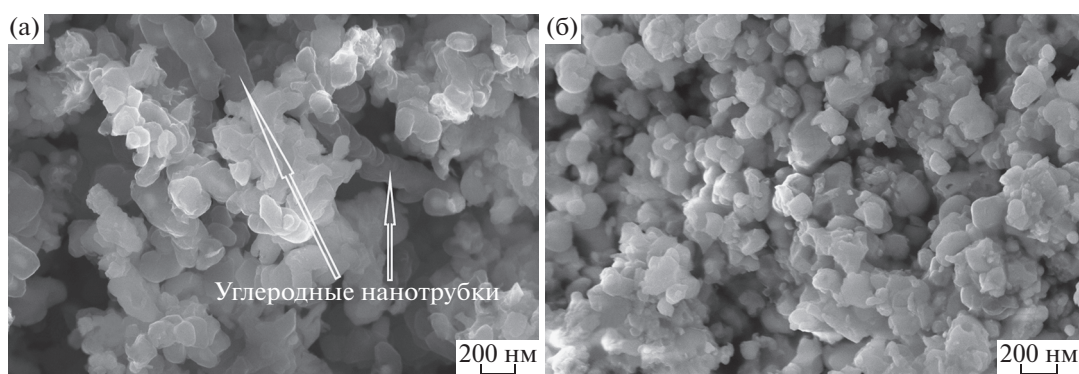


Рис. 3. Микрофотографии ($\times 100000$) композитов $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ (а) и $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(2)$ (б).

Сформировавшиеся в ходе ККМ композиты $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ и $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(2)$ также изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрического анализа (ТГА, в токе искусственного воздуха) и ИК-спектроскопии (режим нарушенного полного внутреннего отражения, НПВО).

Поданным РЭМ (рис. 3), композиты $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ и $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(2)$, представляющие собой диспергированный в матрице соединений лантана никель, образованы однородными по форме частицами размером ≤ 200 нм. Такие форма и размеры частиц обусловлены новым способом получения исходного LaNiO_3 , поскольку размеры частиц отработанных катализаторов практически не отличаются от размеров частиц исходных перовскитов [19].

На микрофотографиях композита $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ (рис. 3а) наблюдаются образования, по-видимому, являющиеся углеродными нанотрубками. В композите $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(2)$ (рис. 3б) подобные фрагменты отсутствуют.

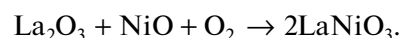
Согласно ТГА (рис. 4а), при нагреве композита $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ происходят:

1) уменьшение массы при удалении сорбированной воды (до 160°C) и дегидратации $\text{La}(\text{OH})_3$ ($160\text{--}370^\circ\text{C}$);

2) увеличение массы при окислении Ni, различимо при $370\text{--}510^\circ\text{C}$;

3) уменьшение массы при горении кокса (выше 510°C) и разложении $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (выше 660°C). Последний процесс частично перекрывается с процессом горения кокса и тормозится CO_2 , выделяющимся при горении кокса;

4) увеличение массы выше 800°C , видимо, обусловленное частичным ресинтезом LaNiO_3 :



В целом результаты ТГА $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ согласуются с данными РФА (рис. 16). Потеря массы при нагреве $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$ выше 510°C значительна (12.37%), даже с учетом ее частичной компенсации процессами, сопровождающимися увеличением массы. Это подтверждает существенное зауглероживание $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(1)$. Исследование методом ТГА композита $\text{Ni/La}_2\text{O}_3(2)$ (рис. 4б) свидетельствует о практически полном отсутствии зауглероживания. Уменьшение массы при $250\text{--}370^\circ\text{C}$ может быть связано с дегидратацией

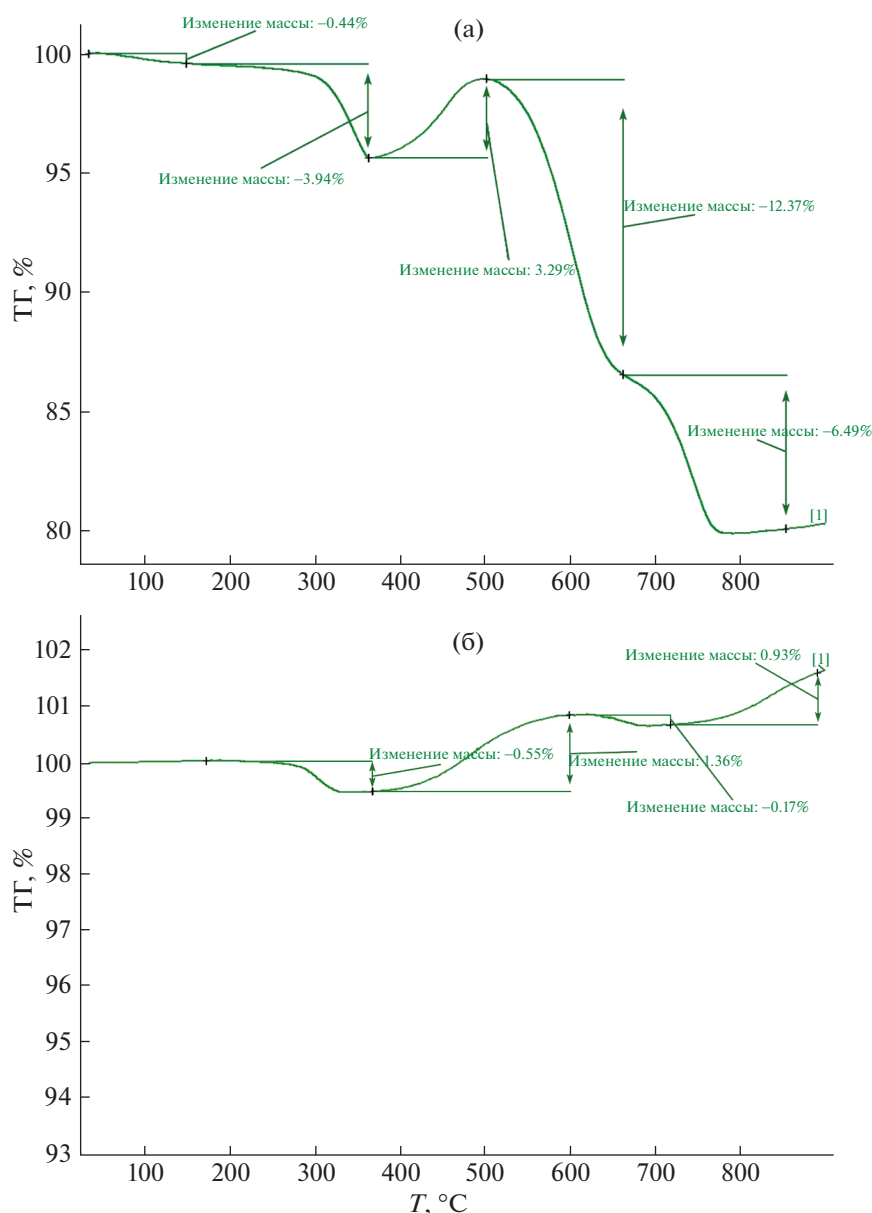


Рис. 4. Результаты ТГА композитов Ni/La2O3(1) (а) и Ni/La2O3(2) (б).

La(OH)₃, образовавшегося при контакте содержащегося в композите La₂O₃ с влагой воздуха. Последующее увеличение массы, вероятно, связано с окислением Ni, и полностью перекрывает возможное уменьшение массы за счет выгорания незначительных углеродистых отложений (500–750°C). Уменьшение массы при 600–750°C может быть вызвано как горением углерода, так и выделением CO₂ из образовавшихся карбонатов. Увеличение массы Ni/La2O3(2) выше 720°C, согласно [14–18], можно объяснить протеканием при этих температурах синтеза LaNiO₃. В случае Ni/La2O3(1) вклад этого процесса становился различим лишь выше 800°C.

Сравнительное изучение ИК-спектров пост-каталитических образцов (рис. 5) подтверждает присутствие фаз, идентифицированных по данным РФА и ТГА.

Полосы при 420 [21, 22] и 640 см⁻¹ [23, 24], подтверждают наличие NiO и La₂O₃ соответственно. Полосы в области 1500–1350 см⁻¹ отвечают валентным колебаниям карбонат-анионов в составе La₂O₂CO₃ [23, 25]. Узкая полоса при 3605 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям гидроксо-групп La(OH)₃ [23, 25]. Профиль и меньшая общая интенсивность спектра композита Ni/La2O3(1), по сравнению со спектром Ni/La2O3(2), согласуются с более сильной зауглероженностью поверхности

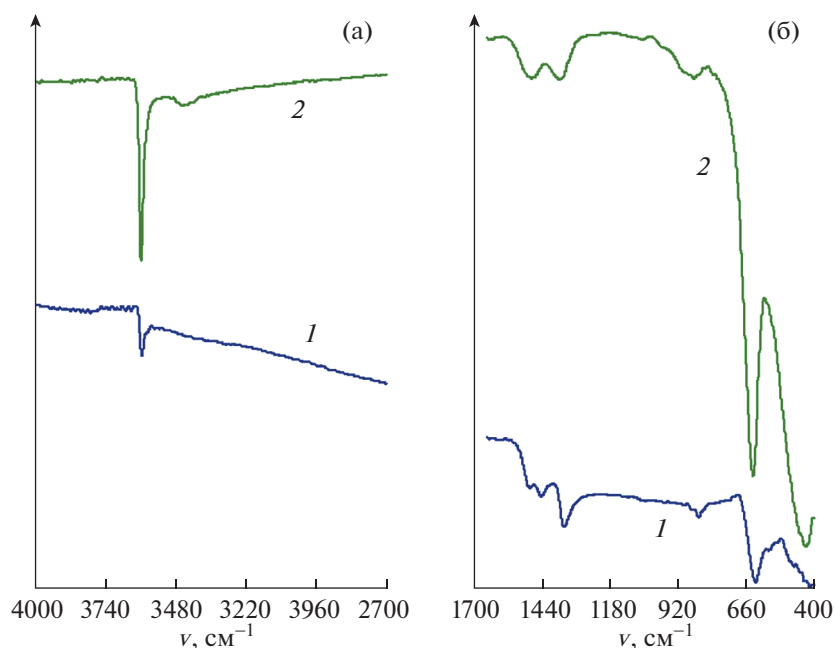
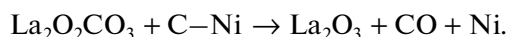
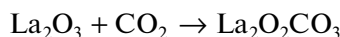
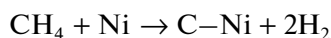


Рис. 5. Спектры ИК НПВО композитов Ni/La₂O₃(1) (спектр 1) и Ni/La₂O₃(2) (спектр 2) в области 4000–2700 см⁻¹ (а) и 1700–400 см⁻¹ (б).

этого образца, по сравнению с Ni/La₂O₃(2) (в режиме НПВО регистрируются ИК-спектры поверхности образца). В целом данные РЭМ, ТГА и ИК-спектроскопии указывают на отсутствие существенного зауглероживания выгруженного из реактора композита Ni/La₂O₃(2). Зафиксированное формирование существенных количеств углерода при проведении ККМ с использованием в качестве предшественника катализатора LaNiO₃(1), вероятно, обусловлено завершением каталитического эксперимента при 750°C. Согласно [9], при катализе ККМ углерод формируется на частицах Ni, и затем окисляется La₂O₂CO₃:



Поскольку последний процесс – взаимодействие на границе двух твердых фаз, его протекание затруднено при понижении температуры.

В табл. 1 сопоставлены данные по использованию в реакции ККМ катализаторов на основе LaNiO₃, полученного различными методами. Обзор литературы показал, что наше исследование является первым примером получения LaNiO₃ – предшественника катализаторов ККМ – в результате термолиты индивидуальных комплексных соединений с установленной структурой. Также в известных исследованиях LaNiO₃ перед использованием в ККМ, как правило, предвос-

станавливают H₂, а температура проведения ККМ не превышает 800°C.

Данные табл. 1 подтверждают, что использование разработанного метода получения LaNiO₃ позволило существенно улучшить результаты ККМ. Ранее изученные катализаторы ККМ на основе LaNiO₃ при 800°C не позволяли достигать выходов синтез-газа, близких к количественному. Предложенный новый способ получения LaNiO₃ позволяет при нагреве катализатора в токе реагентов до 800°C, без предварительного восстановления H₂, достигать конверсии метана 93–95%, выходов CO 86–90% и H₂ 89–92%. Эти показатели превосходят аналогичные для известных катализаторов ККМ на основе LaNiO₃ и могут конкурировать с результатами ККМ, достигаемыми на лучших известных катализаторах, в том числе на основе благородных металлов [1–8].

При 850–900°C разработанные катализаторы ККМ увеличивают выход синтез-газа до количественного, а отсутствие зауглероживания при этих температурах указывает на возможность длительной эксплуатации без проведения регенерации.

Можно предположить, что высокая эффективность в катализе ККМ образующихся *in situ* композитов Ni/La₂O₃(1) и Ni/La₂O₃(2) в определенной степени связана с наблюдавшимся равномерным размерным распределением частиц с относительно небольшим (≤200 нм) средним размером (рис. 3), которые, в свою очередь, содержат частицы Ni размером 29–30 нм и La₂O₃ размером

Таблица 1. Результаты ККМ ($T = 800^\circ\text{C}$) катализаторов на основе LaNiO_3 , синтезированного различными методами

Метод синтеза	Конверсия CH_4 , %	Выход, %		Ссылка
		CO	H_2	
Цитратный	73	44	46	[18]
Цитратный, в матрице SBA-15 с растворением темплата в щелочи	96	80	80	[9]
Сжигание смеси нитратов La и Ni с мочевиной	80	$80 \leq$	$80 \leq$	[10]
Соосаждение гидроксидов La и Ni, прокаливание осадка	89	84	Нет данных	[12]
Соосаждение карбонатов La и Ni, прокаливание осадка	77	73	70	[13]
Термолиз комплекса 1	95	90	92	Данная работа
Термолиз комплекса 2	93	86	89	

60–70 нм. Эти характеристики достигнуты использованием оригинального подхода к получению LaNiO_3 – предшественника катализаторов – также состоящего из однородных частиц размером 150–200 нм, образованных кристаллитами размером 20–24 нм [19].

Данные табл. 1 показывают, что разложение цитратного прекурсора в матрице мезопористого SBA-15 также позволяет получить наноразмерный LaNiO_3 , более эффективный в катализе ККМ, по сравнению с известными аналогами [9]. Однако нами для получения LaNiO_3 использован существенно более простой метод, а композиты $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (**1**) и $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ (**2**) более эффективны в катализе ККМ по сравнению с изученными в [9] (см. табл. 1).

Таким образом, можно утверждать, что разработанный нами новый подход к получению LaNiO_3 улучшает каталитические свойства в реакции ККМ образующихся из него композитов, содержащих Ni, диспергированный в матрице La_2O_3 и его производных. Эти композиты образуются *in situ* (без предварительного восстановления LaNiO_3), позволяют достичь выходов синтез-газа, близких к количественным (рис. 2), и не претерпевают при этом критического зауглероживания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый способ получения композитов, содержащих никель, диспергированный в матрице La_2O_3 , – эффективных и устойчивых к зауглероживанию катализаторов ККМ – на основе перовскита LaNiO_3 , полученного термолизом простых гетерометаллических нитратных комплексов La–Ni.

Катализаторы формируются *in situ* в процессе ККМ, без предварительного восстановления

LaNiO_3 водородом. Наноразмерность катализаторов (частицы ≤ 200 нм) определяет возможность получения синтез-газа с выходами, близкими к 100%. Учитывая сравнительно высокую устойчивость полученных катализаторов к зауглероживанию, можно утверждать, что их эффективность превосходит известные катализаторы ККМ на основе LaNiO_3 , полученного другими методами, и не уступает таковой для известных катализаторов на основе благородных металлов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00138 (получение катализаторов, каталитические эксперименты) и государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН (исследования методом РЭМ).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Enger B.C., Lødeng R., Holmen A.A. // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 346. № 1–2. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.018>
2. Moiseev I.I., Loktev A.S., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Dedov A.G. // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. S1–S20. <https://doi.org/10.1134/S0965544119130115>
3. York A.P.E., Xiao T., Green M.L.H. // Top. Catal. 2003. V. 22. № 2–3. P. 345–358. <https://doi.org/10.1023/A:1023552709642>

4. Royer S., Duprez D., Can F., Courtois X., Batiot-Dupeyrat C., Laassiri S., Alamdari H. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 20. P. 10292–10368.
https://doi.org/10.1021/cr500032a
5. Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z. // Catal. Rev. 2021. V. 63. № 1. P. 1–67.
https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420
6. La Parola V., Pantaleo G., Venezia A. // Inorg. Chim. Acta. 2022. V. 531. P. 120710.
https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120710
7. Dedov A.G., Shlyakhtin O.A., Loktev A.S., Mazo G.N., Malyshev S.A., Moiseev I.I. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 1. P. 16–18.
https://doi.org/10.1134/S0012500819010075
8. Zhu J., Li H., Zhong L., Xiao P., Xu X., Yang X., Zhao Z., Li J. // ACS Catal. 2014. V. 4. P. 2917–2940.
https://doi.org/10.1021/cs500606g
9. Duan Q., Wang J., Ding C., Ding H., Guo S., Jia Y., Liu P., Zhang K. // Fuel. 2017. V. 193. P. 112–118.
https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.033
10. Silva C.R.B., da Conceição L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. // Catal. Comm. 2011. V. 12. № 7. P. 665–668.
https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.12.025
11. Vella L.D., Villoria J.A., Specchia S., Mota N., Fierro J.L.G., Specchia V. // Catal. Today. 2011. V. 171. P. 84–96.
https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.074
12. Slagtern Å., Olsbye U. // Appl. Catal., A. 1994. V. 110. № 1. P. 99–108.
https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80109-6
13. Choudhary V.R., Uphade B.S., Belhekar A.A. // J. Catal. 1996. V. 163. № 2. P. 312–318.
https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0332
14. Pereñíguez R., González-DelaCruz V.M., Holgado J.P., Caballero A. // Appl. Catal. B. 2010. V. 93. № 3–4. P. 346–353.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.040
15. Nguyen T.H., Łamacz A., Beaunier P., Czajkowska S., Domanski M., Krzton A., Van Le T., Djega-Mariadas-sou G. // Appl. Catal., B. 2014. V. 152–153. P. 360–369.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.01.053
16. Nguyen T.H., Łamacz A., Beaunier P., Czajkowska S., Domański M., Krzton A., Ura A., Chałupka K., Nowosielska M., Rynkowski J., Djéga-Mariadassou G. // Appl. Catal., B. 2015. V. 165. P. 389–398.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.019
17. Nguyen T.H., Łamacz A., Krzton A., Liszka B., Djéga-Mariadassou G. // Appl. Catal., B. 2016. V. 182. P. 385–391.
https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.016
18. Santos M.S., Neto R.C.R., Noronha F.B., Bargiela P., da Rocha M.G.C., Resini C., Carbó-Argibay E., Fréty R., Brandão S.T. // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 229–241.
https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.06.027
19. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Khrushcheva A.V., Loktev A.S. // Appl. Organomet. Chem. 2022. V. 36. e6519.
https://doi.org/10.1002/aoc.6519
20. Gavrikov A.V., Ilyukhin A.B., Belova E.V., Yapryntsev A.D., Dobrokhotova Zh.V., Khrushcheva A.V., Efimov N.N. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 13014–13024.
https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.071
21. Meybodi S.M., Hosseini S.A., Rezaee M., Sadrnezhad S.K., Mohammadyani D. // Ultrason. Sonochem. 2012. V. 19. P. 841–845.
https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.11.017
22. Xin X., Lü Z., Zhou B., Huang X., Zhu R., Sha X., Zhang Y., Sua W. // J. Alloys Compd. 2007. V. 427. P. 251–255.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.064
23. Mu Q., Wang Y. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 396–401.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.09.041
24. Khosrow-pour F., Aghazadeh M., Arhami B. // J. Electrochem. Soc. 2013. V. 160. D150.
https://doi.org/10.1149/2.050304jes
25. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, fourth ed. John Wiley and Sons, New York, 1986.

NEW METHOD TO PREPARE Ni/La₂O₃ NANOCOMPOSITES – EFFICIENT CATALYSTS FOR THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE INTO SYNTHESIS GAS

Academician of the RAS A. G. Dedov^{a,b,c}, A. S. Loktev^{a,b,c,###}, A. V. Gavrikov^c,
M. A. Bykov^d, I. E. Mukhin^a, and A. B. Ilyukhin^c

^aNational University of Oil and Gas “Gubkin University”, 119991 Moscow, Russian Federation

^bA.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^cKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^dLomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: al57@rambler.ru

^{##}E-mail: genchem@gubkin.ru

A new method for the preparation of nanoscale Ni/La₂O₃ composites effective catalysts of the partial oxidation of methane (POM) into Syngas has been developed. Catalysts are formed *in situ* during POM from LaNiO₃ obtained by thermal decomposition of La–Ni heterometallic nitrate complexes. The resulting catalysts allow obtaining Syngas in nearly 100% yields and are resistant to carbon deposition.

Keywords: synthesis gas, partial oxidation of methane, perovskites, lanthanum cobaltite