

УДК 544.478.01, 544.478.02, 544.478.1, 456.74, 546.714

УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА НА Ni-СОДЕРЖАЩИХ La_2O_3 И $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ[§]

© 2022 г. Н. В. Дорофеева^{1,*}, Т. С. Харламова¹, В. Ла Парола², Л. Ф. Лиотта², О. В. Водянкина¹

Поступило 01.07.2022 г.

После доработки 10.08.2022 г.

Принято к публикации 17.08.2022 г.

Ni-содержащие нанесенные катализаторы на основе оксидов La_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Mn}_2\text{O}_3$ ($n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}} = 1/1$), полученные разными методами, исследованы в реакции углекислотной конверсии метана (УКМ). Методами низкотемпературной сорбции азота, РФА, ПЭМ и КР-спектроскопии изучено влияние метода синтеза на состав и структуру носителей и катализаторов. Цитратным методом получен дефектный манганит лантана, взаимодействующий с ионами никеля с образованием в поверхностном слое $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$. Частицы активного компонента при восстановлении окисленного предшественника водородом формируются из NiO и $\text{LaNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_3$, соотношение которых зависит от упорядоченности $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ -носителя. Показано, что соотношение H_2/CO изменяется от 0.7 до 0.8 для катализаторов Ni/LaMnO₃ и Ni/La₂O₃ соответственно, однако для перовскитного образца не наблюдается образования продуктов углеотложения в течение 8.5 ч.

Ключевые слова: углекислотная конверсия метана, никелат лантана, перовскиты, LaMnO₃

DOI: 10.31857/S268695352260043X

ВВЕДЕНИЕ

Риформинг метана имеет огромное практическое значение в связи с доступностью сырья и разнообразным спектром использования продуктов, открывает широкие перспективы в разработке технологий экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики, в том числе на основе процессов переработки биовозобновляемого сырья [1]. Каталитические технологии риформинга реализованы в промышленности только для паровой конверсии CH_4 . Однако углекислотная конверсия метана (УКМ), как не менее интересный с точки зрения исходных веществ и соотношения продуктов $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ практически значимый процесс, находится в стадии исследований, в том числе поиска оптимального состава и структуры катализатора [1–4]. УКМ – эндотермический процесс ($\Delta H_{298} = 247$ кДж моль⁻¹), что требует высоких температур (627–1000°C) для дости-

жения равновесного превращения метана в синтез-газ и высокого выхода продуктов. Экономически обоснованное использование в данном процессе катализаторов на основе неблагородных переходных металлов, в том числе никеля, ограничено стабильностью их работы. Дезактивация никелевых катализаторов в условиях УКМ происходит вследствие снижения дисперсности частиц и блокировки активных центров продуктами углеотложения (ПУ) [3].

Для предотвращения спекания наночастиц активного компонента используют носители с развитой поверхностью [5–8], а также обеспечивающие сильное взаимодействие “металл–носитель” [9–12]. В целом снижение размера частиц Ni замедляет общую скорость образования нитевидного углерода. В большинстве работ по УКМ показано, что оптимальный размер частиц никеля составляет 7–10 нм [8, 13]. По данным [14], на катализаторе Ni/ZrO₂ с частицами активного компонента менее 2 нм образованием нитевидного углерода не происходило в течение 50 ч. Помимо нитевидного углерода, на никелевых катализаторах могут формироваться и другие формы ПУ, отличающиеся реакционной способностью [12].

Роль носителя не ограничивается стабилизацией частиц определенного размера, но также предполагает участие в отдельных стадиях каталитического процесса [2, 3]. Перспективными

[§] Работа представлена в тематический выпуск “Гетерогенный катализ и защита окружающей среды”.

¹ Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

² Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, 90146 Палермо, Италия

*E-mail: nv-dorofeeva@yandex.ru

носителями, а также модификаторами инертных носителей являются основные оксиды (MgO , La_2O_3), способствующие адсорбции CO_2 на поверхности, и оксиды переменной валентности (CeO_2 , оксиды марганца), обладающие окислительно-восстановительными свойствами и высокой кислородной емкостью [15–18].

Перспективность использования никелевых катализаторов, нанесенных на оксид лантана, по сравнению с $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и Ni/CaO , показана в [19]. Участие La_2O_3 в реакции УКМ описывается цепочкой его взаимодействия с CO_2 , образованием $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ и последующим взаимодействием оксокарбоната лантана с углеродом. В то же время показано, что производительность $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ -катализатора определяется особенностями границы раздела $\text{Ni}-\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, формирующейся на стадии взаимодействия с реакционной средой [2, 20].

Существующие подходы к получению никелевых катализаторов на оксиде лантана или с его добавками отличаются природой прекурсора металлических никелевых частиц. Наиболее изучены процессы формирования частиц Ni из структур различных Ni -содержащих перовскитов [20–27]. Образование частиц активного компонента происходит под действием реакционной среды или в процессе предварительной обработки [24, 25]; кроме того, промежуточные никельсодержащие фазы также могут выступать в качестве активных центров [24]. В целом отмечается, что размер образующихся частиц никеля варьируется от 15 до 49 нм в зависимости от природы прекурсора катализатора [23, 24].

Использование твердых растворов со структурой перовскита в качестве предшественника имеет важное значение в получении *in situ* высокодисперсных частиц Ni , способствующих снижению зауглероживания. Частичное замещение никеля марганцем в системах $\text{LaNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ [25] приводит к повышению температуры восстановления Ni^{n+} до наночастиц Ni в результате ступенчатого восстановления, а также формированию фаз $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MnO}$, играющих важную роль в окислении образующегося углерода. Положительный эффект манганита лантана также отмечен для катализатора 5-Ni/LaMnO₃/MAO в работе [28].

Введение в $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ добавки 10 мас. % MnO продлевает срок службы катализатора без значительной потери активности до 25 ч [29]. Предполагается, что, во-первых, на поверхности MnO адсорбируется CO_2 с образованием активных карбонатов, которые подавляют процесс интенсивного накопления ПУ; во-вторых, MnO_x , декорируя поверхность никелевых частиц, увеличивает их дисперсность. В работе [30] показана роль оксида марганца в катализаторе Ni/CeMnO_x (1/4),

также заключающаяся в стабилизации частиц Ni в присутствии MnO .

Принимая во внимание основные свойства оксида лантана и стабилизирующую способность оксида марганца, можно предположить, что перовскитные структуры манганита лантана будут перспективными носителями для никелевых катализаторов процесса УКМ. В связи с этим целью настоящей работы было изучение особенностей формирования частиц никеля и сравнение активности и стабильности никелевых катализаторов, нанесенных на оксидные носители La_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидные носители La_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ получены цитратным методом (серия “С” в обозначении образцов) и методом Печини (серия “Р” в обозначении образцов). Для синтеза использовали химически чистые $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, лимонную кислоту (ЛК) и этиленгликоль (ЭГ). При синтезе носителей цитратным методом к раствору нитрата лантана или нитратов лантана и марганца при интенсивном перемешивании добавляли раствор лимонной кислоты, $n(\text{ЛК})/n(\text{M}) = 2$ ($n(\text{M})$ – количество моль La^{3+} или La^{3+} и Mn^{2+}). Смесь нагревали до 80°C и выдерживали в течение 3 ч. Полученную вязкую жидкость выдерживали при 120°C и затем прокаливали при 700°C в течение 4 ч. Полученные образцы обозначены LO-С и LMO-С соответственно.

При способе приготовления La_2O_3 и $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Mn}_2\text{O}_3$ методом Печини в раствор лимонной кислоты при интенсивном перемешивании добавляли раствор нитрата лантана или смесь растворов нитратов лантана и марганца в необходимом количестве и выдерживали при 80°C в течение 30 мин. Затем добавляли этиленгликоль в мольном соотношении ЛК/ЭГ = 3.6 и перемешивали при 80°C в течение 3 ч. Полученный вязкий гель осмолляли при 170°C и затем прокаливали при 700°C . Полученные образцы обозначены LO-Р и LMO-Р соответственно.

Катализаторы получали пропиткой носителей по влагоемкости раствором нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимой концентрации из расчета на 10 мас. % Ni . Пропитанные образцы сушили при 100°C , затем прокаливали при 700°C в течение 4 ч. Полученные катализаторы были обозначены соответственно составам и методам приготовления носителей следующим образом: NLO-С и NLMO-С, NLO-Р и NLMO-Р.

Элементный состав синтезированных образцов определяли методом рентгеновской флуоресценции (РФЛА) на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия XRF-1800 (Shimadzu, Япония).

Исследование фазового состава образцов проведено методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) и Ni-фильтра. Для идентификации фаз использовали базу данных PCPDFWIN и программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Количественная оценка среднего размера кристаллитов D (нм) основных фаз проводилась с использованием уравнения Селякова–Шеррера.

Для определения химического состава носителей, свежеприготовленных и отработанных катализаторов использовали спектроскопию комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали с помощью конфокального рамановского дисперсионного спектрометра InVia (Renishaw, Великобритания) при длине волны твердотельного Nd:YAG-лазера 532 нм.

Определение текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex 3.01 (Micromeritics Instrument Corp., США). Перед измерениями синтезированные образцы подвергали предварительной обработке: дегазация под вакуумом при температуре 200°C в течение 120 мин.

Процессы восстановления никеля на поверхности катализаторов изучали методом температурно-программированного восстановления (H_2 -ТПР) на хемосорбционном анализаторе ChemiSorb 2750 (Micromeritics, США) с детектором по теплопроводности. Восстановление проводили в потоке H_2/Ar (10 об. %, 20 мл мин⁻¹) в диапазоне температур от 25 до 900°C и скорости нагрева 10 град мин⁻¹. Образцы предварительно окисляли в температурно-программируемом режиме в потоке воздуха (20 мл мин⁻¹) до 700°C (скорость нагрева 10 град мин⁻¹).

Морфология обработанных в восстановительной среде (H_2/Ar) катализаторов изучена методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-2100F (JEOL, Япония), оснащенного энергодисперсионным детектором для элементного анализа (ЭДА), с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением решетки 0.1 нм. Образцы в виде порошка диспергировали в эпоксидной смоле. После застывания смолы полученную монолитную пластину утоняли ионным пучком аргона до толщины не более 200 нм. Параметры кристаллической решетки рассчитывали с помощью программного обеспечения DigMicrograph (GATAN).

Количество ПУ после испытаний катализаторов в процессе УКМ оценивали по данным термического анализа, проводимого на приборе STA 449F1 (NETZSCH, Германия) в потоке воздуха при нагревании от 50 до 1000°C со скоростью 10 град мин⁻¹.

Каталитические свойства образцов в УКМ исследовали в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора на полуавтоматической каталитической установке с онлайн-анализом реакционной смеси. Реактор представляет собой кварцевую трубку с внутренним диаметром 10 мм с коаксиально расположенной трубкой для термомпары с внешним диаметром 4 мм. В реактор на слой кварцевой ваты, используемый для фиксации образца, помещали 50 мг катализатора (фракция 0.125–0.25 мм), разбавленного кварцевой крошкой (1 см³, фракция 0.5–1.0 мм). Перед проведением исследований образец восстанавливали в потоке смеси H_2/N_2 (10 об. %, 50 мл мин⁻¹) в интервале температур от 25 до 700°C с выдержкой при 700°C в течение 1 ч и последующим охлаждением до 400°C. В качестве реакционной смеси использовали газовую смесь 15 об. % CH_4 и 15 об. % CO_2 в азоте. Влияние температуры на каталитические свойства исследовали, используя ступенчатый нагрев в интервале 400–800°C с выдержкой при каждой температуре в течение 30 мин. Повышение температуры в интервале 400–600°C проводили с шагом 100°, в интервале 600–800°C – с шагом 50°. Стабильность образцов исследовали при 650°C. Для исследования использовали свежий, предварительно восстановленный образец. Нагрев образца от 400 до 650°C проводили в потоке реакционной среды; первую точку при температуре эксперимента снимали через 30 мин после ее достижения.

Анализ состава реакционной смеси до и после реактора осуществляли в онлайн режиме на хроматографе Кристалл 5000.2 (Хроматэк, Россия). В качестве газа-носителя использовали аргон. Разделение компонентов смеси проводили параллельно на двух колонках: насадочной колонке NaX для определения H_2 и N_2 и капиллярной колонке Poraplot Q для определения CO , CO_2 и CH_4 . Анализ проводили с использованием ДПТ и ПИД в комбинации с метанатором.

Конверсию метана $X(\text{CH}_4)$ и CO_2 $X(\text{CO}_2)$ рассчитывали по формулам:

$$X(\text{CH}_4) = \frac{C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4} \cdot V_{\text{ВЫХ}}/V_{\text{ИСХ}}}{C_{\text{CH}_4}^0} \times 100\% ,$$

$$X(\text{CO}_2) = \frac{C_{\text{CO}_2}^0 - C_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{ВЫХ}}/V_{\text{ИСХ}}}{C_{\text{CO}_2}^0} \times 100\% ,$$

выход водорода $Y(\text{H}_2)$ и CO $Y(\text{CO})$ рассчитывали по формулам:

$$Y(\text{H}_2) = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot V_{\text{ВЫХ}}}{2C_{\text{CH}_4}^0 \cdot V_{\text{ИСХ}}} \times 100\% ,$$

Таблица 1. Состав и текстурные характеристики исходных носителей и катализаторов

Образец	Ni, мас. %	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² г ⁻¹	$V_{пор}$, см ³ г ⁻¹
LO-C	—	La ₂ O ₃ , La(OH) ₃	4.6	0.071
LO-P	—	La ₂ O ₃ , La(OH) ₃	6.6	0.012
LMO-C	—	LaMnO ₃	4.9	0.044
LMO-P	—	LaMnO ₃	10.3	0.033
NLO-C	9.9	La ₂ O ₃ , LaNiO ₃ , La ₂ NiO ₄	3.8	0.040
NLO-P	11.5	La ₂ O ₃ , LaNiO ₃ , La ₂ NiO ₄	9.0	0.086
NLMO-C	9.7	LaMn _{1-x} Ni _x O ₃ , NiO	5.1	0.025
NLMO-P	8.2	LaMnO ₃ , NiO	10.4	0.056

$$Y(\text{CO}) = \frac{C_{\text{CO}} \cdot v_{\text{вых}}}{(C_{\text{CO}_2}^0 + C_{\text{CH}_4}) \cdot v_{\text{исх}}} \times 100\%,$$

где C_i — концентрация i -го компонента на выходе из реактора, об. %; C_i^0 — концентрация i -го компонента на входе в реактор, об. %; под i -м компонентом подразумеваются CH₄, CO₂, CO, N₂, определяемые хроматографически; $v_{\text{исх}}$ и $v_{\text{вых}}$ — объемная скорость потока до и после реактора соответственно, мл мин⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФЛА (табл. 1), содержание никеля в катализаторах варьируется в пределах от 8.2 до 11.5 мас. %. Для манганитов лантана, полученных разными методами, а также катализаторов на их основе, мольное соотношение La/Mn близко к теоретическому значению 0.91–0.98.

Удельная площадь поверхности (УПП) носителей, полученных цитратным методом (серия “С”), составила примерно 5 м² г⁻¹. Добавление этиленгликоля на стадии синтеза носителей (серия “Р”) привело к незначительному увеличению УПП и снижению общего объема пор. Для катализатора NLO-P наблюдается увеличение УПП и еще большее увеличение объема пор, по сравнению с носителем LO-P. Наблюдаемое изменение вызвано пептизацией носителя в процессе пропитки и образованием вторичной фазы. Вклад этого эффекта в катализаторе NLMO-P менее заметен и отражается только в увеличении объема пор в 1.7 раза, по сравнению с носителем LMO-P.

Носители LO-C и LO-P содержат в разных соотношениях фазы оксида La₂O₃ и гидроксида La(OH)₃, по данным РФА (рис. 1). Согласно данным ТГА, содержание гидроксида лантана в образцах LO-C и LO-P составило 56.1 и 6.3 мас. % соответственно. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) фазы La₂O₃ составляют ~39 и

~44 нм для LO-C и LO-P соответственно. ОКР La(OH)₃ для обоих образцов одинаковы и составляют 25 нм.

В NLO-C, NLO-P-катализаторах на основе LO-C и LO-P-носителей формируются фазы никелатов лантана LaNiO₃ и La₂NiO₄ (рис. 1), при этом фаза гидроксида лантана присутствует в следовых количествах. Также для катализаторов наблюдали уменьшение размеров кристаллитов оксида лантана до 33 нм для NLO-C и 24 нм для NLO-P.

В спектре комбинационного рассеяния образца LO-C (рис. 2а) с высоким содержанием La(OH)₃ присутствуют характерные для фазы гидроксида лантана полосы при 282, 340 и 448 см⁻¹ [31, 32]. Эти же полосы, но меньшей интенсивности, проявляются и в спектре LO-P. Интенсивные полосы, характерные для деформационных и валентных колебаний связи La–O в структуре La₂O₃, наблюдаются при 190 (мода A_{1g}) и 405 см⁻¹ (мода E_g) [33].

В спектрах NLO-P, NLO-C-катализаторов на оксиде лантана наблюдается широкая полоса с максимумами 390 см⁻¹ (NLO-P) и 396 см⁻¹ (NLO-C) и плечом в диапазоне 420–510 см⁻¹ (рис. 2б). Согласно [34], данные сигналы соответствуют E_g-модам для LaNiO₃. Размытый сигнал в области 350–525 см⁻¹, вероятно, связан с малым размером кристаллитов и искажениями кристаллической решетки LaNiO₃. Наличие широких полос в областях 310–325, 275–276 см⁻¹ может указывать на присутствие в поверхностных слоях гидроксида лантана.

Таким образом, при пропитке водным раствором нитрата никеля происходит гидратация оксида лантана с последующим взаимодействием La(OH)₃ с ионами Ni²⁺ и образованием фазы никелата лантана. При большем содержании La₂O₃ образование новой фазы значительно сказывается на текстурных характеристиках образца (табл. 1,

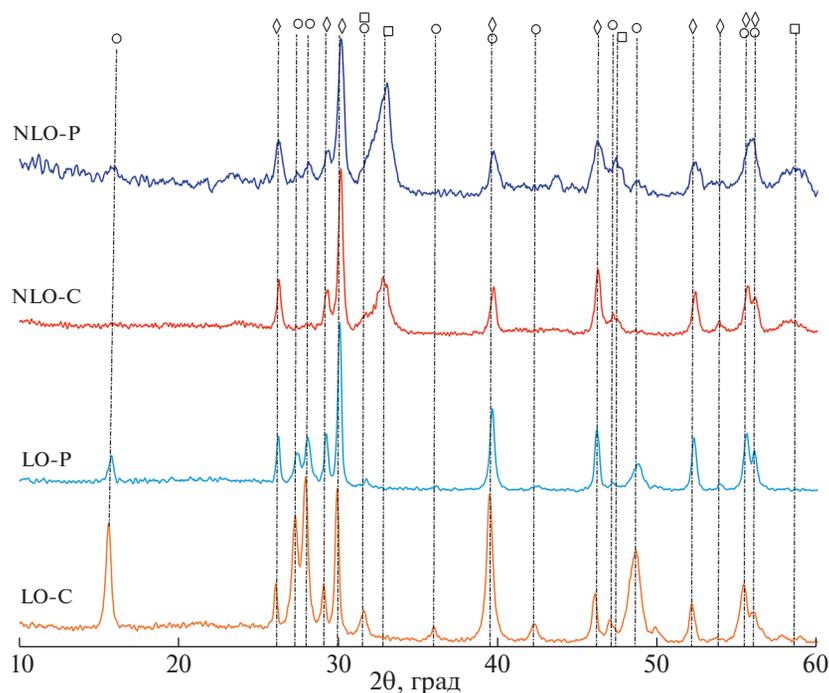


Рис. 1. Рентгенограммы носителей и предшественников катализаторов на основе оксида лантана. Обозначение фаз: \diamond – La_2O_3 , \circ – $\text{La}(\text{OH})_3$, \square – $\text{LaNiO}_3/\text{La}_2\text{NiO}_4$.

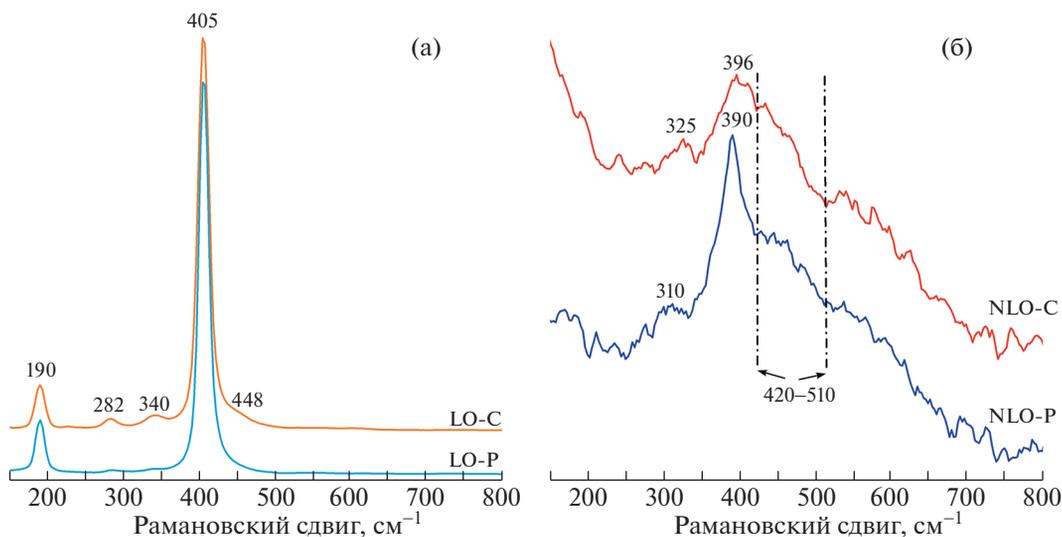


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния: носителей LO-C и LO-P (а); катализаторов NLO-C и NLO-P (б).

NLO-P), что подтверждает предложенный механизм.

Рентгенограммы бинарных оксидов лантана и марганца LMO-C и LMO-P (рис. 3) подтверждают образование хорошо окристаллизованных перовскитов состава $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ с близкими параметрами кристаллической решетки и размерами кристаллитов ~ 37 и 26 нм соответственно (табл. 2).

На рентгенограммах катализаторов NLMO-C и NLMO-P присутствуют рефлексы фаз $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ и NiO (рис. 3). Размеры ОКР фазы NiO составляют около 16 нм для обоих образцов. Введение никеля методом пропитки не оказывает существенного влияния на параметры кристаллической решетки фазы перовскита (табл. 2), что может быть связано с образованием Ni-содержащих предшественников на поверхности носителя

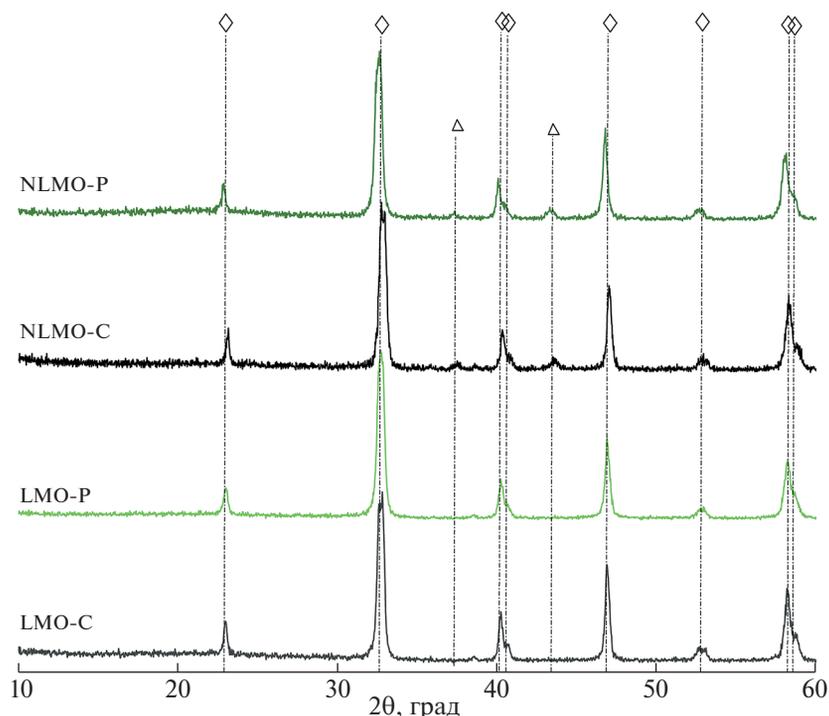


Рис. 3. Рентгенограммы носителей и предшественников катализаторов на основе манганитов лантана LMO-C и LMO-P. Обозначение фаз: \diamond – LaMnO_3 , \triangle – NiO .

без встраивания ионов никеля в структуру носителей с образованием твердых растворов состава $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [23].

Спектры комбинационного рассеяния манганитов лантана LMO-C и LMO-P приведены на рис. 4а. Для обоих носителей наблюдается слабое поглощение в области $250\text{--}800\text{ см}^{-1}$, что связано с устойчивостью манганита лантана к облучению лазером на воздухе и зависит от мощности лазера [35]. В указанной области можно выделить полосы при $273\text{--}335$, 490 и 613 см^{-1} , относимые, согласно [36], к колебаниям октаэдров MnO_6 в манганитах лантана. В зависимости от соотношения

$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ положение полос 497 и 618 см^{-1} для LaMnO_3 может изменяться в пределах $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ [36].

КР-спектр образца LMO-C содержит выраженную полосу при 663 см^{-1} . В работе [37] было показано, что наличие полосы при $\sim 660\text{ см}^{-1}$ является следствием разупорядоченности структуры перовскита, стабилизации ионов марганца в состоянии Mn^{4+} в нанокompозитах на основе манганита лантана. Полоса при $\sim 660\text{ см}^{-1}$ в спектре LMO-P менее выражена, что указывает на формирование более упорядоченной структуры перовскита.

По данным КР-спектроскопии никельсодержащих манганитов лантана (рис. 4б), распределение никеля в образце NLMO-C неравномерно: в спектрах различных участков поверхности катализатора (NLMO-C(1) и NLMO-C(2)) наблюдаются полосы, связанные с TO- и LO-модами NiO с разным соотношением интенсивностей при 472 и 581 см^{-1} согласно [38]. Полосы поглощения при 523 и 674 см^{-1} соответствуют колебаниям октаэдров VO_6 , подобных $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ [39, 40]. Внедрение ионов никеля в приповерхностную область перовскита приводит к “искажению” кислородной подрешетки, нестехиометричности поверхности, выражающейся в сосуществовании Mn^{3+} , Mn^{4+} , Ni^{2+} и Ni^{3+} . Учитывая данные РФА, а также КР-спектроскопии для носителя, наличие этих

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки манганитов лантана LMO, свежеприготовленных и восстановленных катализаторов NLMO

Образец	a , Å	c , Å	V , Å ³
LMO-C	5.501	13.332	349.4
NLMO-C	5.509	13.341	350.6
NLMO-C(H_2) ^a	5.528	13.449	355.9
LMO-P	5.501	13.331	349.4
NLMO-P	5.503	13.325	349.4
NLMO-P(H_2) ^a	5.520	13.449	354.9

^a Катализаторы NLMO после восстановительной обработки при 700°C .

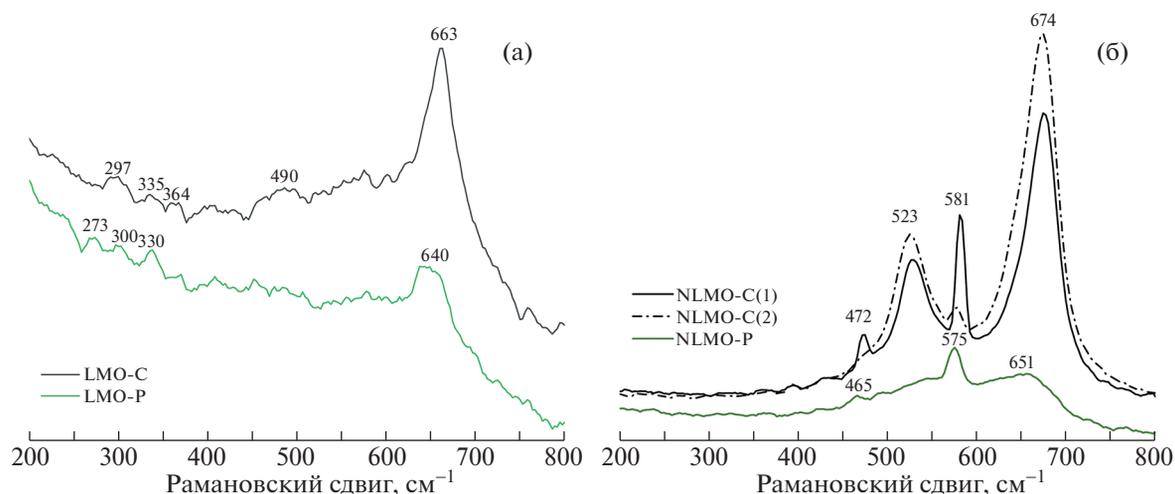


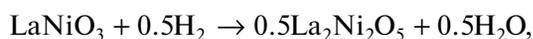
Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния: манганитов лантана LMO-C и LMO-P (а); никельсодержащих манганитов лантана NLMO-C и NLMO-P (б).

полос свидетельствует о встраивании ионов никеля в высокодефектную кристаллическую решетку носителя в приповерхностных и поверхностных слоях. Для NLMO-P спектры также содержат полосы, характерные для NiO (465, 575 см⁻¹), однако полосы при 523 и 674 см⁻¹, свидетельствующие о встраивании ионов никеля в структуру носителя, отсутствуют.

По данным H₂-ТПВ восстановление катионов никеля в образцах NLO происходит в два этапа и полностью завершается для обоих образцов до 750°C (рис. 5). Первый максимум поглощения водорода приходится на температуры 365 и 399°C, второй – на 577 и 592°C для NLO-C и NLO-P соответственно.

Общее количество поглощенного водорода (табл. 3) превышает количество водорода, теоретически необходимое для восстановления расчетного количества Ni²⁺. Согласно данным РФА, поглощение водорода обусловлено восстановлением ионов никеля Ni³⁺ из структуры никелата лантана LaNiO₃.

Схема восстановления Ni³⁺ может быть представлена уравнениями:



Доля восстановленного никеля в пересчете на Ni³⁺ составляет 0.88 для NLO-C и 0.60 – для NLO-P. Однако степень восстановления при оценке образования металлического никеля только из LaNiO₃ может быть занижена, т.к. в образце присутствует фаза La₂NiO₄, содержащая Ni²⁺.

Для катализаторов на основе манганитов лантана NLMO-C и NLMO-P наблюдается более

сложный профиль восстановления (рис. 6), по сравнению с катализаторами NLO, что связано с восстановлением носителя [41]. Так, в профилях H₂-ТПВ манганитов лантана LMO-C и LMO-P зарегистрированы 2 пика в диапазонах 250–550°C и выше 770°C. Первый пик связан с восстановлением Mn⁴⁺ → Mn³⁺, второй – с восстановлением Mn³⁺ → Mn²⁺. Поглощение водорода в области до 600°C для данных образцов составляет 1.04 ммоль г⁻¹ (табл. 3).

На профилях H₂-ТПВ образцов NLMO-C и NLMO-P наблюдается появление дополнительных пиков поглощения водорода, главным образом в интервале 400–600°C, что характерно для процесса восстановления никеля из NiO, прочно

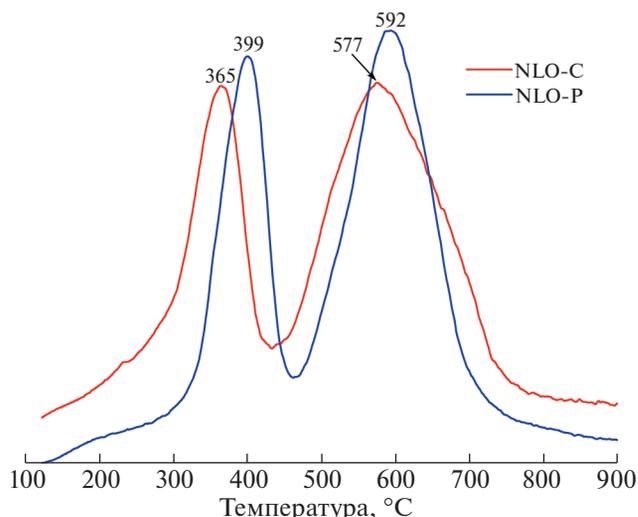


Рис. 5. H₂-ТПВ профили никельсодержащих систем NLO-C и NLO-P.

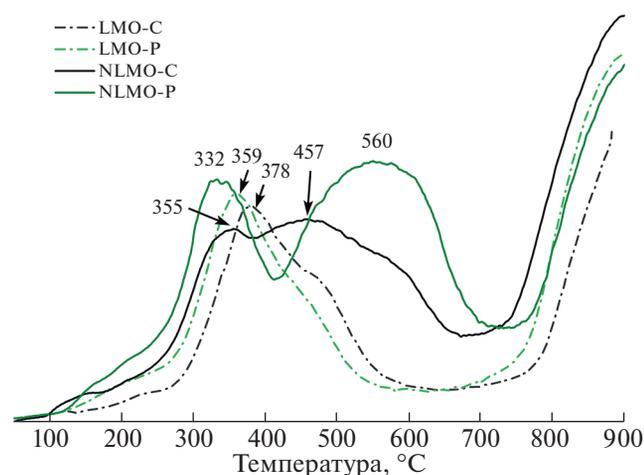
Таблица 3. Количество поглощенного водорода для никельсодержащих катализаторов по данным H_2 -ТПВ

Образец	$n(Ni)$, ммоль $г^{-1}$	$n(Mn)$, ммоль $г^{-1}$	T_{max} , °C	$n(H_2)$, ммоль $г^{-1}$
NLO-C	1.79	—	365	0.87
			573	1.57
NLO-P	2.22	—	401	0.77
			593	1.34
LMO-C	—	4.21	200–600	1.04
LMO-P	—	4.58	200–600	1.04
NLMO-C	1.72	3.49	150–700	2.53
NLMO-P	1.47	3.82	150–400	0.83
			400–700	2.04

связанного с носителем. Разница в количестве поглощенного водорода в этом интервале температур для катализаторов NLMO-C и NLMO-P (табл. 3) свидетельствует о различной степени восстановления никеля из оксидных фаз-предшественников — NiO и поверхностного $LaNi_xMn_{1-x}O_3$. Снижение степени восстановления для NLMO-C может быть обусловлено сложностью восстановления никеля, встроеного в приповерхностные слои носителя.

Рентгенограммы восстановленных при $700^\circ C$ катализаторов приведены на рис. 7. Восстановительная обработка образцов NLO-C и NLO-P сопровождается полным разложением никелатов лантана с образованием частиц Ni и La_2O_3 . ОКР сформировавшихся при восстановлении частиц Ni составляют ~ 17 нм в NLO-C и ~ 19 нм в NLO-P.

По результатам ЭДА-распределения элементов при ПЭМ-исследовании восстановленного

**Рис. 6.** H_2 -ТПВ профили носителей и никельсодержащих катализаторов на основе манганитов лантана.

катализатора NLO-C(H_2), представленного на рис. 8а, видно, что частицы никеля равномерно распределены по поверхности носителя в виде островков размером 15–30 нм. В режиме STEM (рис. 8б) можно наблюдать более мелкие частицы активного компонента, основная доля которых имеет размер 8–10 нм, и отдельные частицы с размерами 13–23 нм. На изображении ПЭМ-ВР (рис. 8в) на границе частицы Ni с носителем наблюдаются грани с межплоскостным расстоянием, характерным для $LaNiO_3$, что свидетельствует о неполном восстановлении никеля в исследуемом образце.

Восстановительная обработка никельсодержащих манганитов NLMO-C и NLMO-P (рис. 7) приводит к восстановлению частиц оксида никеля и образованию частиц активного компонента с размером ОКР 24 и 20 нм соответственно. Помимо этого, происходит изменение в структуре носителей, сопровождающееся заметным увеличением параметров и объема элементарной ячейки решетки манганита лантана (табл. 2). Это может быть связано с восстановлением носителя с образованием стехиометрического $LaMnO_3$ [42], что хорошо согласуется с данными ТПВ.

Результаты распределения элементов, по данным ЭДА, восстановленных катализаторов NLMO-C(H_2) и NLMO-P(H_2) представлены на рис. 9. Видно, что для катализатора NLMO-C(H_2) (рис. 9а) наблюдается равномерное распределение никеля, лантана и марганца по поверхности, однако содержание лантана и марганца в приповерхностном слое относительно мало. Это может быть обусловлено концентрированием никеля в восстановленном образце на поверхности (частицы никеля) и в приповерхностном слое ($LaNi_xMn_{1-x}O_3$). Катализатор NLMO-P(H_2) содержит сферические частицы никеля с размером 14–45 нм (рис. 9б).

На рис. 10 представлены зависимости конверсии реагентов — метана и CO_2 , а также соотношения H_2/CO в продуктах от температуры для исследуемых образцов в процессе УКМ. NLO-образцы показали наибольшие начальную активность и выход водорода в условиях эксперимента среди исследуемых образцов, при этом данные характеристики практически не зависят от способа приготовления. Конверсия CO_2 превышает конверсию метана при всех исследуемых температурах, что обусловлено вкладом реакции, обратной паровой конверсии CO, однако с ростом температуры различие уменьшается. Отношение H_2/CO в продуктах в интервале температур 600–800°C в целом выше 0.8. В то же время исследование стабильности образцов при $650^\circ C$ (рис. 11) показало, что NLO-C-образец в условиях эксперимента характеризуется более быстрым выходом на стационарный режим и более высокими конверсиями

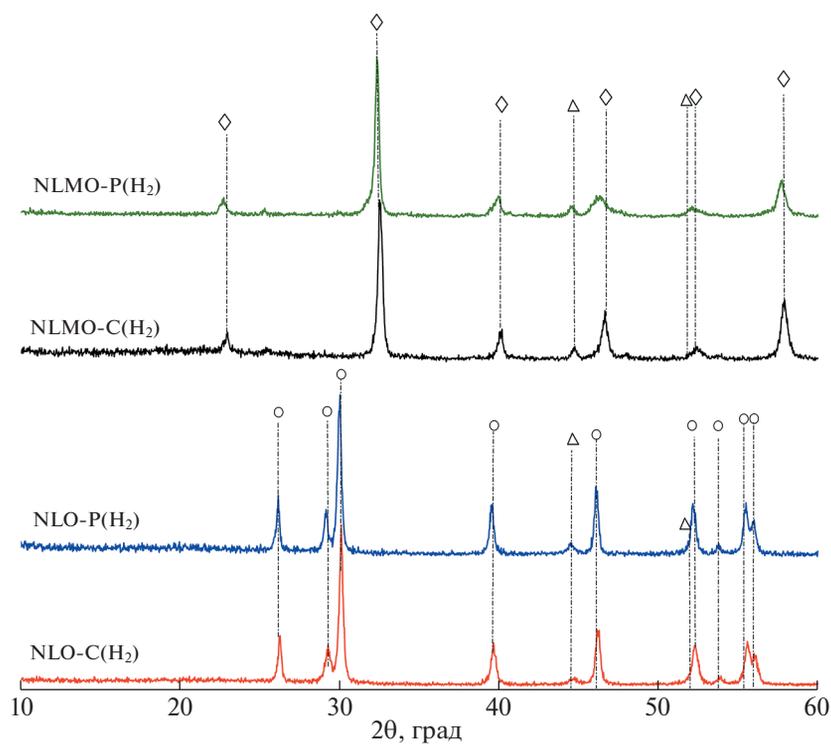


Рис. 7. Рентгенограммы никельсодержащих катализаторов на основе оксидов и манганитов лантана, обработанных в восстановительной атмосфере. Обозначение фаз: Δ – Ni, \circ – La_2O_3 , \diamond – LaMnO_3 .

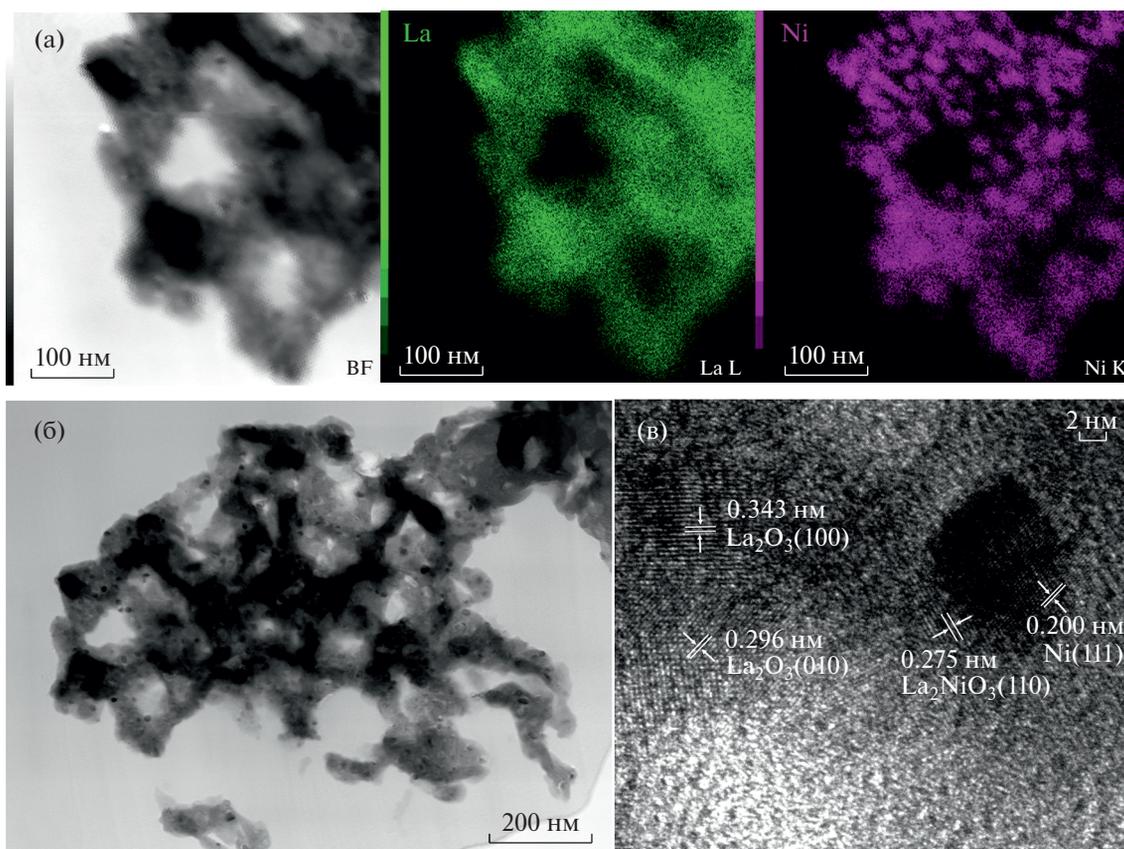


Рис. 8. Микрофотографии ПЭМ восстановленного катализатора NLO-C(H₂).

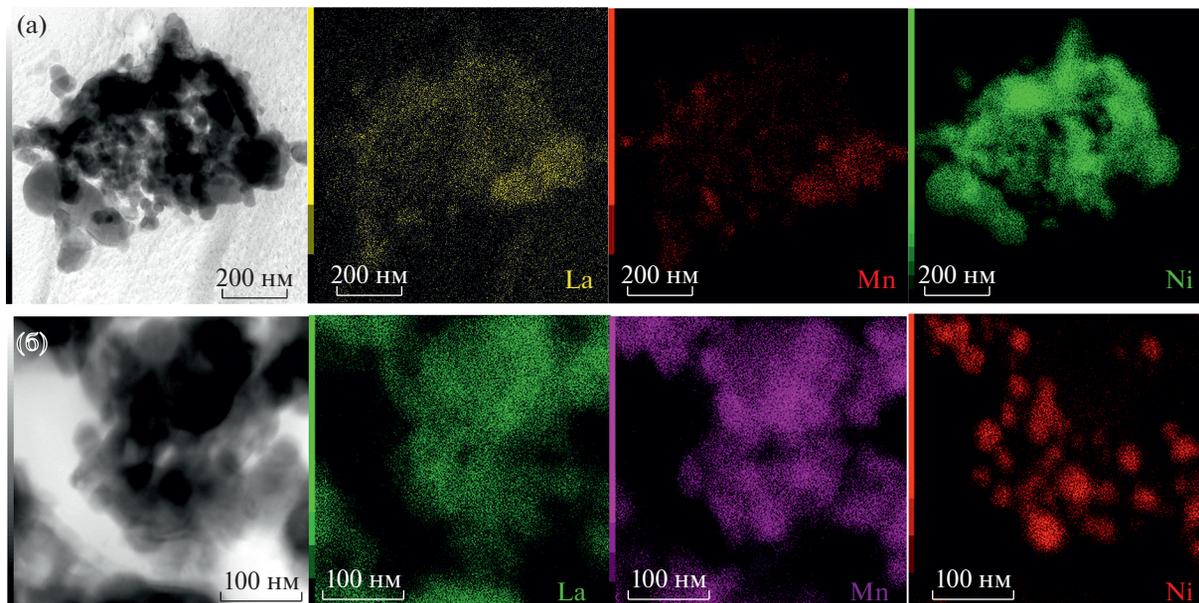


Рис. 9. Микрофотографии ПЭМ предвосстановленных катализаторов NLMO-C(H₂) (а) и NLMO-P(H₂) (б).

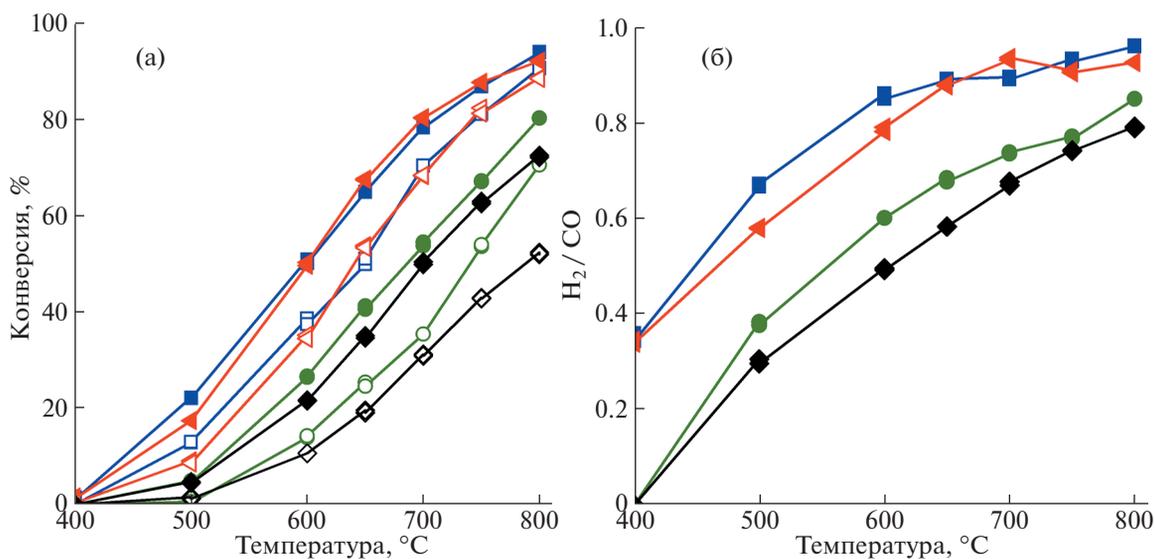


Рис. 10. Зависимости конверсии реагентов (а), отношения H₂/CO в продуктах (б) от температуры реакции для исследуемых катализаторов: ■ – NLO-P, ▲ – NLO-C, ● – NLMO-P, ◆ – NLMO-C (закрашенные символы – конверсия CO₂, полые символы – конверсия CH₄).

исходных реагентов по сравнению с NLO-P-образцом. За время эксперимента снижения стационарной активности для обоих образцов не наблюдалось.

Метод получения носителя может оказывать как значительное, так и минимальное влияние на каталитические свойства систем Ni/La₂O₃ [12, 18, 20]. В работе [18] показано увеличение конверсии реагентов примерно в 1.5 раза для катализатора Ni/La₂O₃, полученного на основе карбона-

та лантана, по сравнению с Ni/La₂O₃ на основе оксида лантана. Значения конверсий реагентов на катализаторах NLO (рис. 11а) сопоставимы с конверсиями для Ni/La₂O₃ на основе оксида лантана [18]: конверсия CH₄ ≈ 45% и конверсия CO₂ ≈ 55%. Причиной схожей активности может быть природа предшественника активного компонента (La₂NiO₄, LaNiO₃), распределенного на поверхности носителя. В работе [12] показано, что значение pH на стадии получения La₂O₃ цитратным

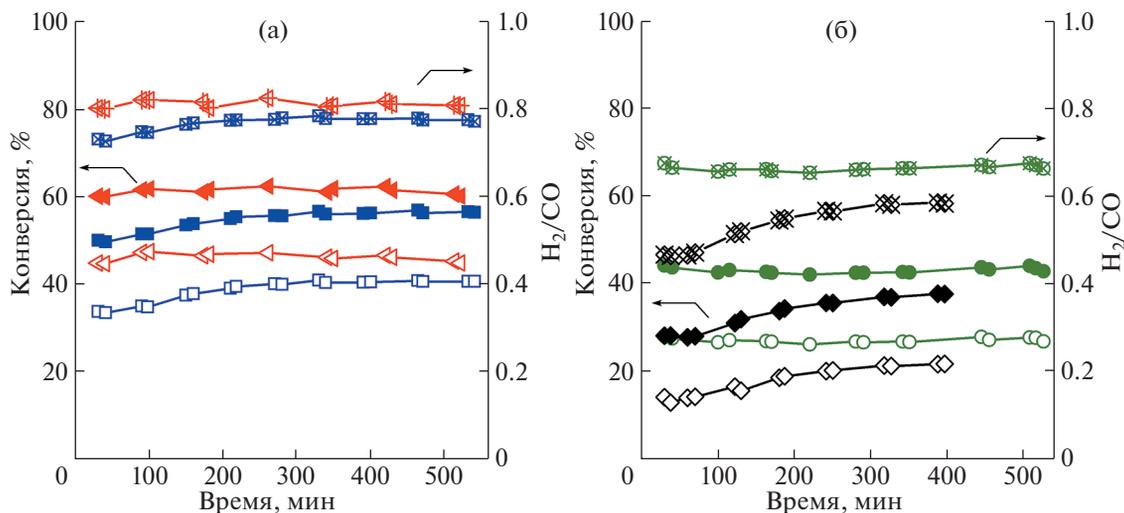


Рис. 11. Зависимости конверсии реагентов и отношения H_2/CO в продуктах от времени при 650°C для (а) катализаторов на основе оксидов лантана NLO, (б) катализаторов на основе манганитов лантана NLMO: ■ – NLO-P, ● – NLO-C, ◆ – NLMO-P, ◆ – NLMO-C (закрашенные символы – конверсия CO_2 , полые символы – конверсия CH_4 , перечеркнутые символы – соотношение H_2/CO).

методом оказывает влияние на фазовый состав носителя, и, как следствие, на состояние прекурсора Ni^0 в Ni/La_2O_3 . Однако в данной работе способ синтеза носителя мало влияет на конверсии реагентов, но сказывается на соотношении целевой реакции и реакции обратной конверсии водяного пара ($H_2/CO = 0.67-0.72$) и зауглероживании катализаторов. Следует отметить, что для обоих катализаторов NLO наблюдаются более низкие конверсии CH_4 и CO_2 (рис. 11а), по сравнению с [12], но более высокие соотношения H_2/CO .

NLMO-образцы характеризуются меньшей каталитической активностью, при этом способ приготовления заметно влияет на их характеристики (рис. 10). Для образца NLMO-P наблюдаются более высокие значения конверсии реагентов и выхода водорода, особенно при повышенных температурах ($>700^\circ C$). Отличие каталитических свойств образцов NLMO, по-видимому, обусловлено различным распределением никеля в фазах-прекурсорах (NiO , перовскит) и, как следствие, количеством и размером частиц Ni , формирующихся при восстановлении. Как и для NLO-образцов, для обоих NLMO-образцов наблюдается более высокая конверсия CO_2 по сравнению с конверсией метана, при этом отношение H_2/CO в продуктах для них не превышает 0.8 даже при высоких температурах. Оба образца показали высокую стабильность при 650°C (рис. 11) за время исследования, при этом образец NLMO-P отличается быстрым выходом на стационарный режим. Образец NLMO-C характеризуется постепенным увеличением активности, что обусловлено постепенным восстановлением никеля в ходе реакции

из поверхностного $LaNi_xMn_{1-x}O_3$, однако полученные для него значения конверсии по обоим реагентам заметно ниже даже после достижения стационарных значений.

Ранее в работах [28, 43] методом осаждения атомных слоев были получены катализаторы $Ni/LaMnO_3/MgAl_2O_4$ и $Ni/LaMnO_3/CaAl_2O_4/\gamma-Al_2O_3$, и исследована их активность в процессе УКМ. Исследовано влияние слоя $LaMnO_3$ на конверсию метана (от 26 до 88% в диапазоне 500–700°C) и скорость накопления ПУ. Модифицирование поверхности $MgAl_2O_4$ манганитом лантана привело к увеличению скорости превращения CH_4 по сравнению с аналогичными никелевыми катализаторами на основе перовскитов $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$, нанесенных на $MgAl_2O_4$, а также снижению скорости образования ПУ. Для катализаторов на основе перовскита $Ni/Mn-La_2O_3$ [44] конверсии CO_2 и CH_4 составили ~58 и 42% соответственно при 700°C, соотношение $H_2/CO \sim 0.65$. Более высокие конверсии реагентов, полученные в [44], по сравнению с результатами настоящей работы (конверсии CO_2 и CH_4 составляют 43 и 27% соответственно, рис. 11б), можно объяснить как условиями каталитического эксперимента, так и большей дисперсностью Ni^0 . Следует также отметить накопление значительного количества углерода (12.3 мас. %) на поверхности $Ni/Mn-La_2O_3$ в течение 15 ч, что также является причиной более высоких значений конверсии реагентов.

Конверсии CH_4 и CO_2 в пределах 65–98% и 80–98% соответственно наблюдались в диапазоне от 600 до 750°C на тройных оксидах $LaNi_{1-x}Mn_xO_3$

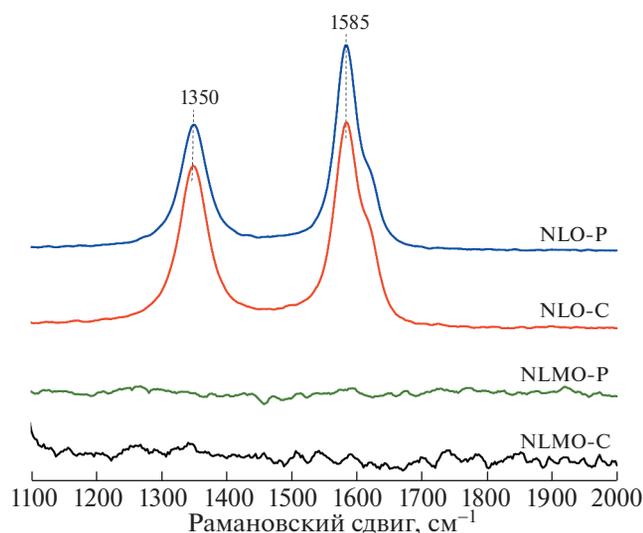


Рис. 12. Спектры комбинационного рассеяния катализаторов после теста на стабильность.

при минимальном количестве марганца в системе ($x = 0.2–0.4$) [23]. Сравнение результатов каталитических экспериментов для серии NLMO (рис. 10а) показало, что в [23] для образцов с близким содержанием никеля и марганца получены более высокие значения конверсии реагентов и практически отсутствуют ПУ. Однако тестирование каталитических свойств проводилось только в градиентном режиме, в более разбавленных реакционных смесях и при низких скоростях потока.

Таким образом, для Mn-содержащих катализаторов характерны высокая стабильность при повышенных температурах и малое количество ПУ. Чаще всего в литературе обсуждается роль оксидов MnO_x (MnO/Mn_2O_3), которые обеспечивают адсорбцию С и его окисление до СО ($Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$), а также диссоциации CO_2 до СО с окислением MnO в Mn_2O_3 [23]. Для оксидно-марганцевых катализаторов возможно взаимодействие MnO как с CO_2 , так и с CH_4 [45]. Согласно [45], СО образуется в результате восстановительного разложения карбоната при его взаимодействии с углеродом или с H_2 . Вопрос о роли манганита лантана как носителя остается открытым [28], однако, как и в случае катализаторов на оксидно-марганцевых носителях, отложения ПУ отсутствуют либо минимальны.

Для оценки зауглероживания катализаторов были проведены исследования образцов серии NLO и NLMO после 6 ч тестов на стабильность. В спектрах комбинационного рассеяния отработанных катализаторов на основе оксида лантана NLO-C и NLO-P (рис. 12) наблюдаются интенсивные полосы при 1350 и 1585 см^{-1} , соответствующие аморфному (D) и кристаллическому (G) уг-

лероду. Отношение интенсивностей пиков I_D/I_G указывает на большую степень кристалличности углеродных отложений для катализатора NLO-P (0.62), по сравнению с образцом NLO-C (0.79). По данным ТГА, количество накопленных ПУ для образцов NLO составило 17–20 мас. %. По данным ТГА и КР-спектроскопии, в отработанных катализаторах серии NLMO зауглероживания не наблюдалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование активного компонента – наночастиц Ni – в катализаторах на основе La_2O_3 происходит через образование предшественников $LaNiO_x$ со структурой перовскита с их последующим восстановлением водородом. Метод приготовления не оказывает существенного влияния на дисперсность получаемых частиц Ni и каталитические свойства Ni/ La_2O_3 в процессе УКМ.

Для катализаторов Ni/ $La_2O_3–Mn_2O_3$ метод приготовления носителя влияет на дефектность образующейся фазы $LaMnO_{3+\delta}$ со структурой перовскита и определяет ее взаимодействие с предшественником никеля на стадиях пропитки и термической обработки. Встраивание никеля в поверхностные и приповерхностные слои фазы $LaMnO_{3+\delta}$ носителя затрудняет восстановление активного компонента в катализаторе. В целом установлено, что присутствие марганца в составе носителя $La_2O_3–Mn_2O_3$ препятствует зауглероживанию нанесенных никелевых катализаторов, но сопровождается некоторым снижением конверсии реагентов.

Таким образом, никелевые катализаторы на основе двойных оксидов $La_2O_3–Mn_2O_3$ перспективны в реакции УКМ с точки зрения предотвращения зауглероживания и продления срока службы в жестких условия процесса, однако требуют оптимизации состава носителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией новых материалов и перспективных технологий СФТИ ТГУ Валерию Анатольевичу Светличному за оказанную помощь в проведении исследований катализаторов методом комбинационного рассеяния.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S.A. // ChemCatChem. 2020. V. 12. № 5. P. 2130–2147. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
2. Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Int. J. Hydrog. Energy. 2022. V. 47. № 7. P. 4489–4535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.086>
3. Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 82. P. 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
4. Lavoie J.M. // Front. Chem. 2014. V. 2. Article 81. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00081>
5. Singh S., Kumar R., Setiabudi H.D., Nanda S., Vo D.-V.N. // Appl. Catal., A. 2018. V. 559. P. 57–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.04.015>
6. Fakeeha A.H., Kasim S.O., Ibrahim A.A., Abasaeed A.E., Al-Fatesh A.S. // Materials. 2019. V. 12. Art. number 1777. <https://doi.org/10.3390/ma12111777>
7. Shah M., Das S., Nayak A.K., Mondal P., Bordoloi A. // Appl. Catal., A. 2018. V. 556. P. 137–154. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.007>
8. Tang S., Ji L., Lin J., Zeng H.C., Tan K.L., Li K. // J. Catal. 2000. V. 194. P. 424–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2957>
9. Wang S., Lu (Max) G.Q. // Energy Fuels. 1998. V. 12. P. 248–256. <https://doi.org/10.1021/ef970092m>
10. Gonzalez-DelaCruz V.M., Holgado J.P., Pereñíguez R., Caballero A. // J. Catal. 2008. V. 257. P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.05.009>
11. Corthals S., Van Nederkassel J., Geboers J., De Winne H., Van Noyen J., Moens B., Sels B., Jacobs P. // Catal. Today. 2008. V. 138. P. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.038>
12. Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Vodyankina O., Liotta L.F. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. № 11. P. 7939–7953. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.12.026>
13. Guczi L., Erdohelyi A. (Eds.). Catalysis for alternative energy generation. Springer, New York Heidelberg Dordrecht London, 2012. 542 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0344-9>
14. Lercher J.A., Bitter J.H., Hally W., Niessen W., Se-shan K. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1996. V. 101. P. 463–472. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(96\)80257-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(96)80257-6)
15. Zhang Zh., Verykios X.E. // Catal. Letters. 1996. V. 38. P. 175–179. <https://doi.org/10.1007/BF00806565>
16. Oemar U., Kathiraser Y., Mo L., Ho X.K., Kawi S. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 1173–1186. <https://doi.org/10.1039/C5CY00906E>
17. Chong C.C., Teh L.P., Setiabudi H.D. // Mater. Today Energy. 2019. V. 12. P. 408–417. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.04.001>
18. Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z.-J., Gong J. // Appl. Catal., B. 2017. V. 202. P. 683–694. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.071>
19. Zhang Zh., Verykios X.E. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995. V. 71. № 1. P. 71–72. <https://doi.org/10.1039/c39950000071>
20. Xu L., Liu W., Zhang X., Tao L., Xia L., Xu X., Song J., Zhou W., Fang X., Wang X. // ChemCatChem. 2019. V. 11. P. 2887–2899. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900331>
21. Liu B.S., Au C.T. // Catal. Letters. 2003. V. 85. P. 165–170. <https://doi.org/10.1023/A:1022133511420>
22. Rynkowski J., Samulkiewicz P., Ladavos A.K., Pomonis P.J. // Appl. Catal., A. 2004. V. 263. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.022>
23. Valderrama G., Kiennemann A., Navarro C.U., Goldwasser M.R. // Appl. Catal., A. 2018. V. 565. P. 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.039>
24. Batiot-Dupeyrat C., Valderrama G., Meneses A., Martinez F., Barrault J., Tatibouët J.M. // Appl. Catal., A. 2003. V. 248. P. 143–151. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00155-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00155-8)
25. Valderrama G., Kiennemann A., Goldwasser M.R. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 1765–1771. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.004>
26. Valderrama G., Kiennemann A., Goldwasser M.R. // Cat. Tod. 2008. V. 133–135. P. 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.069>
27. Komarala E.P., Komissarov I., Rosen B.A. // Catalysts. 2020. V. 10. № 27. <https://doi.org/doi:10.3390/catal10010027>
28. Kwon O., Huang R., Cao T., Vohs J.M., Gorte R.J. // Cat. Today. 2021. V. 382. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.08.001>
29. Seok S.H., Han S.H., Lee J.S. // Appl. Cat., A. 2001. V. 215. P. 31–38.
30. Grabchenko M.V., Dorofeeva N.V., Lapin I.N., La Parola V., Liotta L.F., Vodyankina O.V. // Kinet. Catal. 2021. V. 62. P. 765–777. <https://doi.org/10.1134/S0023158421060069>
31. Chan S.S., Bell A.T. // J. Cat. 1984. V. 89. P. 433–441. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90319-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90319-1)
32. Cornaglia L.M., Múnera J., Irusta S., Lombardo E.A. // Appl. Cat., A. 2004. V. 263. P. 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.003>
33. Umar A., Ibrahim A.A., Kumar R., Almas T., Sandal P., Al-Assiri M.S., Mahnashi M.H., Al Farhan B.Z., Baskoutas S. // Ceram. Int. 2019. V. 46. № 4. P. 5141–5148. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.258>
34. Le N.T.H., Calderón-Moreno J.M., Popa M., Crespo D., Hong L.V., Phuc N.X. // J. Eur. Ceram. Soc. 2006. V. 26. P. 403–407. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.06.004>
35. Iliev M.N., Abrashev M.V., Lee H.-G., Popov V.N., Sun Y.Y., Thomsen C., Meeng R.L., Chu C.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1998. V. 59. № 10–12. P. 1982–1984. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(98\)00161-9](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00161-9)
36. Iliev M.N., Abrashev M.V. // J. Raman Spectrosc. 2001. V. 32. P. 805–811. <https://doi.org/10.1002/jrs.770>
37. Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. 2012. V. 86. № 4. P. 606–620. <https://doi.org/10.1134/S0036024412040152>

38. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Grabis J., Sildos I., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A. // *Solid State Phenom.* 2011. V. 168–169. P. 341–344.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.168-169.341>
39. Guo H.Z., Burgess J., Ada E., Street S., Gupta A., Iliev M.N., Kellock A.J., Magen C., Varela M., Pennycook S.J. // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 77. P. 174423.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.174423>
40. Zhao S., Shi L., Zhou S., Zhao J., Yang H., Guo Y. // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 106. P. 123901.
<https://doi.org/10.1063/1.3269707>
41. Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L., Moroz E., Burgina E., Rogov V., Kurina L., Neophytide S. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2005. V. 86. № 2. P. 249–256.
<https://doi.org/10.1007/s11144-005-0319-x>
42. Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Zaikovskii V.I., Tsybulya S.V. // *Kinet. Catal.* 2011. V. 52. № 1. P. 104–110.
<https://doi.org/10.1134/S002315841101006X>
43. Kwon O., Foucher A.C., Huang R., Stach E.A., Vohs J.M., Gorte R.J. // *J. Catal.* 2022. V. 407. P. 213–220.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.01.036>
44. Aunmunkong P., Chaisuk C. // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 2022. V. 17. № 1. P. 88–102.
<https://doi.org/10.9767/bcrec.17.1.12501.88-102>
45. Krylov O.V., Mamedov A.Kh. // *Russ. Chem. Rev.* 1995. V. 64. № 9. P. 877–900.
<https://doi.org/10.1070/RC1995v064n09ABEH000182>

DRY REFORMING OF METHANE ON Ni-CONTAINING La₂O₃ AND La₂O₃–Mn₂O₃ CATALYSTS: EFFECT OF THE PREPARATION METHOD

N. V. Dorofeeva^{a, #}, T. S. Kharlamova^a, V. La Parola^b, L. F. Liotta^b, and O. V. Vodyankina^a

^a*Tomsk State University, 634050 Tomsk, Russian Federation*

^b*Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, 90146 Palermo, Italy*

[#]*E-mail: nv-dorofeeva@yandex.ru*

Supported Ni-containing catalysts based on La₂O₃ and La₂O₃–Mn₂O₃ ($n_{\text{La}}/n_{\text{Mn}} = 1/1$) synthesized by different methods were studied in dry reforming of methane (DRM). The effect of the synthesis method on the phase composition and structure of supports and catalysts was studied by N₂-adsorption, XRD, TEM, and Raman spectroscopy. The citrate method is used to obtain defective lanthanum manganite that interacts with nickel ions to form LaNi_xMn_{1-x}O₃ in the surface layer. Formation of particles of the active component in the Ni²⁺ reduction with hydrogen occurred from NiO and LaNi_xMn_{1-x}O₃, and the ratio depends on the ordering of the LaMnO_{3+δ} support. The H₂/CO product ratio was shown to vary from 0.7 to 0.8 for the Ni/LaMnO₃ and Ni/La₂O₃ catalysts, respectively; however, in the presence of manganese, no formation of carbon was observed for 8.5 h.

Keywords: dry reforming of methane, lanthanum nickel oxide, perovskite, LaMnO₃