

ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА РЕЗИСТИВНОМ ZrO_2/SiC КАТАЛИЗАТОРЕ

© С. С. Сигаева, Д. А. Шляпин, В. Л. Темерев, П. Г. Цырульников

Центр новых химических технологий Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: s_in_cube@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 сентября 2018 г.

После доработки 27 мая 2019 г.

Принята к публикации 26 июня 2019 г.

Изучена динамика пиролиза метана на резистивном катализаторе ZrO_2/SiC при различных температурах. При температуре $1300^\circ C$ конверсия метана проходит через максимум (55%) на 60-й минуте, при этом селективность по ацетилену монотонно нарастает в течение всего эксперимента. Методом сканирующей микроскопии с EDAX-анализом показано, что в первые 10 мин эксперимента происходит почти полное зауглероживание образца ZrO_2/SiC при температуре $1300^\circ C$, а также зафиксировано образование углеродного покрытия слоистой структуры на поверхности катализатора в процессе эксперимента, при этом в продуктах пиролиза по-прежнему присутствуют C_2 -углеводороды. Показано, что углеродные отложения, образующиеся на поверхности катализатора, являются каталитически активными в процессе образования ацетилена. Регенерация катализатора не приводит к полному восстановлению его каталитических свойств.

Ключевые слова: пиролиз; метан; резистивный катализатор; углерод; динамика превращения

DOI: 10.1134/S0044461819090111

Природный газ является исходным сырьем для получения многих ценных химических продуктов, однако доля газа, используемого в России в качестве химического сырья, крайне низка и не превышает 1.5% от добываемого объема [1, 2]. Поиск путей эффективной переработки метана, являющегося основным компонентом природного и попутного нефтяного газа, в ценные продукты является одной из основных проблем катализа. Из прямых методов переработки метана в ценное углеводородное сырье можно выделить окислительный и плазмохимический пиролиз с получением ацетилена и окислительную конденсацию с образованием этана и этилена [3–11]. Новым направлением переработки метана в C_2 -углеводороды является пиролиз на резистивных катализаторах [12–14]. Данный способ предполагает нагревание катализатора пропусканием через него электрического тока до температур 700 – $1500^\circ C$ с подачей на катализатор холодной газовой смеси. Часть холодной смеси проходит через реакционный объем, не контактируя с катализатором, что способствует закаливанию образующихся, менее стабильных, чем

метан, продуктов реакции. В качестве резистивных катализаторов могут быть использованы различные металлы и сплавы, активные в реакции превращения метана. Основным недостатком этих катализаторов является их зауглероживание и разрушение за счет протекания углеродной коррозии с образованием карбидов металлов [15, 16].

Карборунд — синтетический материал состава SiC — представляет собой широкозонный полупроводник с высокими рабочими температурами, электрической прочностью и хорошей теплопроводностью. В связи с тем что карборунд (SiC) является карбидом, он не подвергается углеродной коррозии, но SiC, как было установлено ранее [17], малоактивен в реакции пиролиза метана. Нанесение на поверхность данного материала оксидов ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 или SiO_2 позволяет значительно увеличить активность и селективность катализатора в реакции пиролиза метана [17].

Целью данной работы было исследование динамики активности и селективности резистивного катализатора ZrO_2/SiC в реакции пиролиза метана

и изменения его фазового и химического состава во времени при выбранных температурах.

Экспериментальная часть

Синтез нанесенного на SiC катализатора ZrO_2/SiC . В качестве предшественника оксидного компонента ZrO_2 использовали $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$. Поскольку поверхность карборунда гидрофобна, стержни из SiC предварительно нагревали в муфеле до $200^\circ C$ и затем опускали в раствор $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ с концентрацией, рассчитанной на оксид циркония, $50 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$. Образующиеся оксиды и оксинитраты циркония осаждались на поверхности карборунда. После этого образцы сушили, прокаливали на воздухе в муфельной печи при $500^\circ C$ в течение 30 мин и охлаждали до комнатной температуры. Повторные пропитки и термообработки проводили до тех пор, пока суммарное количество нанесенного оксида ZrO_2 не составило 10 мас%. После нанесения необходимого количества образцы прокаливали на воздухе при температуре $1000^\circ C$ в течение 4 ч.

Исследование каталитической активности. Реакцию пиролиза метана на резистивных катализаторах исследовали с использованием проточной установки, снабженной электрическими вводами для нагрева катализатора [13, 17]. Нагрев катализатора до температур $700\text{--}1400^\circ C$ и более осуществляли переменным электрическим током. Температуру измеряли бесконтактным методом с использованием оптического пирометра (ПД-10, ОАО НПП «Эталон», г. Омск) с лазерным наведением на катализатор. На разогретый электрическим током катализатор подавали исходный реакционный газ, содержащий 15% метана в азоте. Для исследования катализаторов на основе карборундовых стержней (длина 30 мм, диаметр 8 мм), расположенных перпендикулярно газовому потоку, использовали кварцевый реактор диаметром

32 мм, скорость подачи газовой смеси составляла $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Пробу смеси после реактора анализировали хроматографическим методом, который проводили с использованием хроматографа Цвет-500М. Содержание остаточного метана, а также образующихся этана, этилена и ацетилена определяли с помощью детектора ионизации в пламени [условия хроматографирования: капиллярная колонка с неподвижной фазой SiO_2 длиной 30 м, давление газа-носителя (азот) $1 \text{ кгс} \cdot \text{см}^{-2}$, расход воздуха $300 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, расход водорода $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, температура колонки $50^\circ C$]. Содержание азота и образующегося H_2 анализировали с помощью детектора теплопроводности [условия хроматографирования: насадочная колонка с цеолитом CaA длиной 1.5 м, скорость газа-носителя (аргон) $50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, ток детектора 164 мА, температура колонки $50^\circ C$].

По результатам анализа реакционной смеси рассчитывали конверсию метана и селективность по продуктам реакции.

Образцы зауглероженных катализаторов исследовали методом электронной сканирующей микроскопии (СЭМ), микроснимки поверхности были получены на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV фирмы Jeol, Япония.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены микроснимки поверхности носителя и исходного катализатора.

Морфологически поверхность карборунда представлена частицами размером $\sim 50 \text{ мкм}$. Проведенное картирование показало, что Si, C и O распределены по поверхности достаточно равномерно. Методом EDAX определен состав карборунда, основным компонентом которого является кремний в форме карбида (табл. 1). Наличие небольшого количества

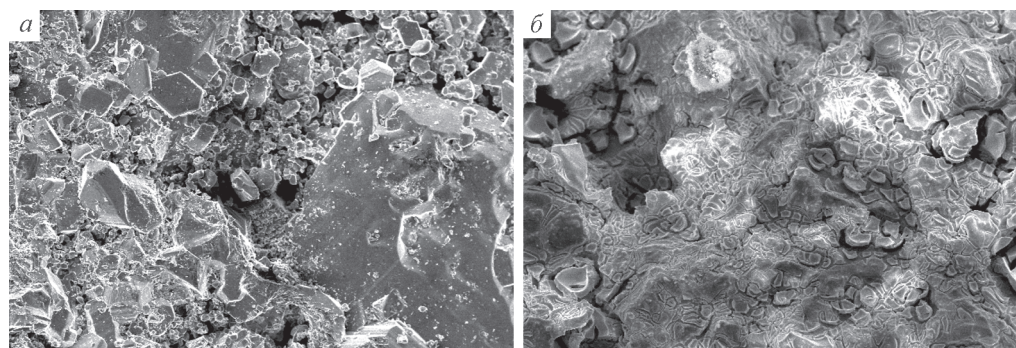


Рис. 1. Микрофотография поверхности носителя SiC (а) и катализатора до реакции пиролиза метана ZrO_2/SiC (б).

Таблица 1
EDAX-Анализ поверхности SiC и ZrO_2/SiC

Элемент	Содержание в катализаторе, мас%	
	SiC	ZrO_2/SiC
C	28.7	5.63
Si	66.2	1.99
O	3.9	25.75
Al	0.4	—
Na	0.3	—
Fe	0.5	—
Zr	—	66.63

кислорода в составе доказывает присутствие на поверхности и окисленного кремния. Основными примесями в карборунде являются алюминий, натрий и железо (до 0.5 мас%). Необходимо отметить, что Al на поверхности присутствует в виде редких агломератов частиц оксида размером 2–4 нм.

Оксид циркония, нанесенный на карборунд, образует пленку, образованную мелкими плоскими частицами и практически полностью закрывающую поверхность носителя. Тем не менее согласно результатам картирования и EDAX на поверхности данного катализатора наблюдаются небольшие участки не покрытого пленкой ZrO_2 карбида кремния (табл. 1).

На рис. 2 представлена зависимость конверсии метана и селективности по C_2 -продуктам от температу-

ры для катализатора 10 мас% ZrO_2/SiC . Температуру поднимали ступенчато с шагом 50° и выдерживанием на каждой ступени в течение 30 мин.

Превращение метана на катализаторе начинается с $700^\circ C$. В температурном интервале $700\text{--}1200^\circ C$ при низкой конверсии метана, не достигающей 10%, основными продуктами превращения метана являются этан ($S = 5\%$) и этилен ($S = 9\%$), максимумы селективности по которым достигаются в области температур 950 и $1180^\circ C$ соответственно. Ацетилен на карборунде начинает образовываться при температуре $1120^\circ C$, и с повышением температуры выход его возрастает. Полученные результаты свидетельствуют о последовательном дегидрировании этан \rightarrow этилен \rightarrow ацетилен с повышением температуры. Максимальная селективность по ацетилену при конверсии метана 75% и температуре $1350^\circ C$ составляет 22%. Для оценки стабильности катализатора была исследована динамика его каталитических характеристик при разных температурах в течение 120 мин эксперимента. Для этого на нагретый до выбранной температуры катализатор подавали метансодержащую смесь и следили за изменением конверсии метана и селективности по C_2 -продуктам во времени. Катализатор испытывали при температурах 950, 1100, 1250 (начало появления ацетилена и высокая селективность по этилену), $1300^\circ C$ (высокая селективность по ацетилену).

Из приведенных на рис. 3, а данных видно, что при температурах $950\text{--}1100^\circ C$ степень превращения метана уменьшается в первые 10 мин эксперимента от 10 ($950^\circ C$) и 30 ($1100^\circ C$) до постоянного значения, равного 7 и 18% соответственно. При температуре $1250^\circ C$ конверсия метана монотонно нарастает

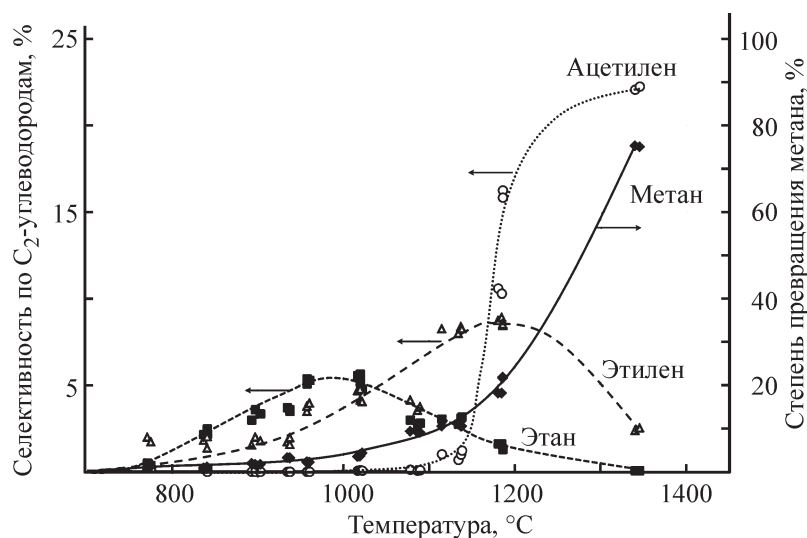


Рис. 2. Зависимость конверсии метана и селективностей по C_2 -продуктам от температуры.

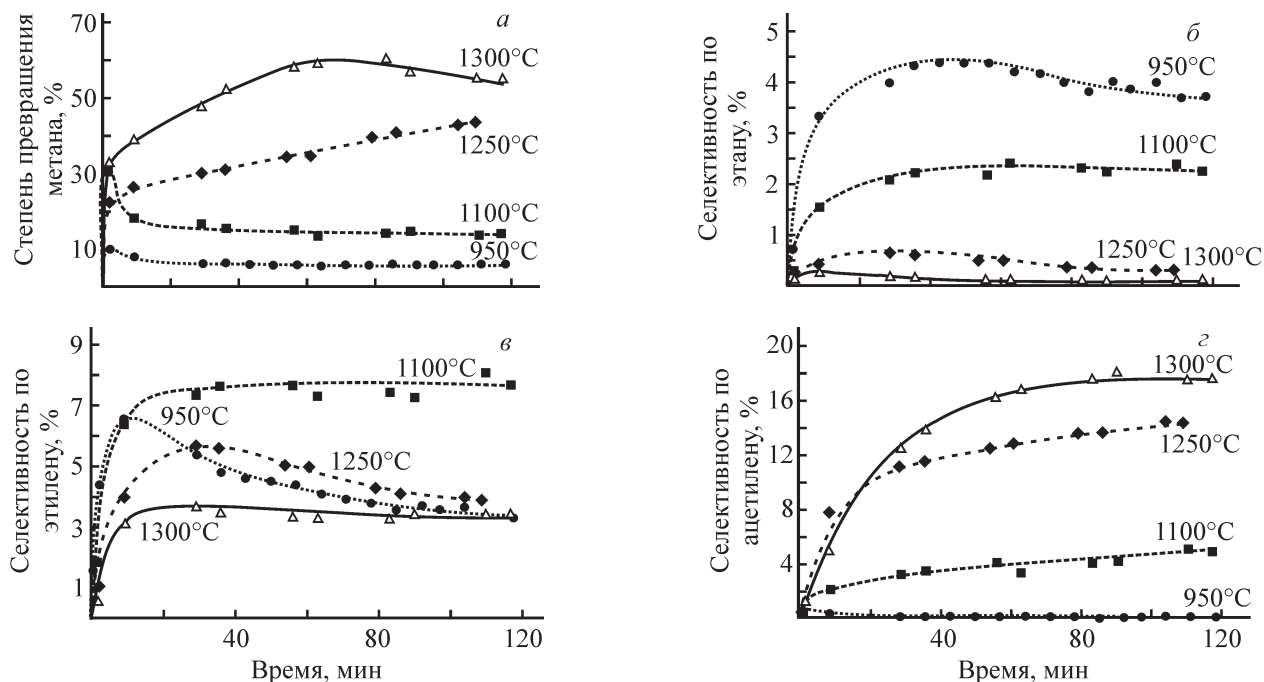


Рис. 3. Динамика конверсии метана катализатора и селективности по C₂-углеводородам при различных температурах.

с 22 до 42% за 2 ч эксперимента, а при выдерживании катализатора при температуре 1300°C степень превращения сначала монотонно нарастает с 32 до 58% за 1 ч, затем начинает снижаться. При времени выдерживания 200 мин конверсия метана уменьшается до 48%.

Отметим, что при отсутствии кислорода большая часть метана разлагается на катализаторе до углерода. Так, при температуре 950°C в углерод превращается 93% прореагировавшего метана, при 1100°C в виде углерода на катализаторе отлагается более 85% метана, при 1250°C — более 80%, а при температуре 1300°C в углерод переходит не менее 75% метана. Таким образом, увеличение температуры приводит к увеличению селективности по C₂-углеводородам, в частности ацетилену.

Селективность по этану при температуре 950°C (рис. 3, б) достигает лишь 4.3%, при повышении температуры она снижается. При 950°C селективность по этилену в первые 10 мин эксперимента достигает 6.5%, но затем значительно быстрее, чем селективность по этану, снижается вплоть до 3.5% (рис. 3, в). Максимальная селективность по этилену, близкая к 8%, достигается при температуре 1100°C и сохраняется на протяжении 2 ч. При температуре 1250 и 1300°C селективность по этилену значительно ниже и близка к 3.5%. При этом селективность по ацетилену при 1250°C медленно нарастает на протяже-

нии эксперимента (120 мин) до величины 14%, при 1300°C — выходит на постоянное значение 17.5% на 80-й мин эксперимента и сохраняется в течение еще 120 мин. Для температуры 950°C наблюдаются исчезающе малые количества ацетилена в реакционной смеси (рис. 3, г). Таким образом, наблюдается экстремальная зависимость конверсии метана от времени испытания катализатора при сохранении селективности по ацетилену при температуре катализатора 1300°C.

В соответствии с результатами динамических экспериментов были выбраны значения времени после начала эксперимента, при достижении которых были взяты пробы для электронно-микроскопического исследования поверхности катализаторов: 10, 60 и 240 мин. Так, после 10 мин эксперимента согласно СЭМ катализатор ZrO₂/SiC полностью покрыт углеродом (рис. 4, табл. 2). Небольшие количества Zr можно отметить на краях отработанного катализатора (рис. 4, область 1) по сравнению с центральной областью карборундового стержня (область 2), что может быть связано с более низкой температурой за счет теплоотдачи металлическим контактам.

Морфология поверхности катализатора после 10 мин работы в реакции пиролиза метана также представлена на рис. 4. Катализатор однородно покрыт углеродом, редко на поверхности катализатора наблюдаются волокна диаметром 10 мкм и высотой

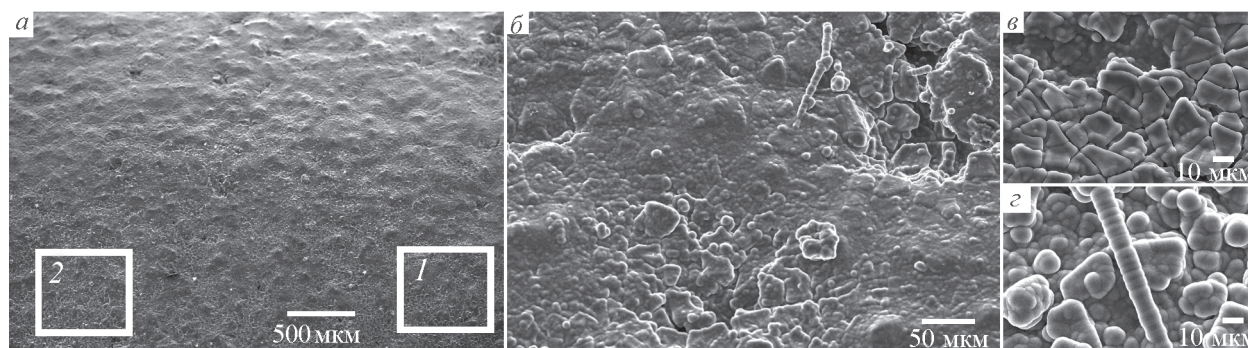


Рис. 4. Микроснимки поверхности отработавшего в реакции пиролиза метана образца ZrO_2/SiC в разном масштабе: 1:35 (а), 1:270 (б), 1:1000 (в, г).

Температура реакции $1300^{\circ}C$, время работы катализатора 10 мин, концентрация метана 15%, скорость потока $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

около 50 мкм. Таким образом, основная реакция, протекающая на поверхности катализатора, это его восстановление и карбидизация (согласно данным РФА) с дальнейшим покрытием образованного карбида циркония углеродной корочкой.

Увеличение времени контакта катализатора с метаносодержащей смесью до 60 мин приводит к образованию на поверхности катализатора углеродной «шубы» слоистой структуры (рис. 5).

EDAX-Анализ поверхности катализатора в местах, не покрытых слоистым углеродом, показал, что на них катализатор зауглерожено, но есть участки, содержащие большие количества Zr и Si в окисленном состоянии (рис. 6, картирование). На поверхности

углеродной шубы можно наблюдать зародыши будущих углеродных волокон. Образование слоистого углеродного покрытия сопровождается увеличением конверсии метана при одновременном увеличении селективности по ацетилену.

После 4 ч работы катализатор полностью покрыт углеродом в виде волокон диаметром около 100 мкм и высотой до 500 мкм (рис. 6).

Несмотря на увеличение поверхности образца за счет образовавшихся волокон, конверсия метана значительно снижается: до 48% на 200-й минуте эксперимента от достигнутых на 60-й минуте 58%. Можно предположить, что это связано с появлением градиента температуры поверхности за счет изменения ее

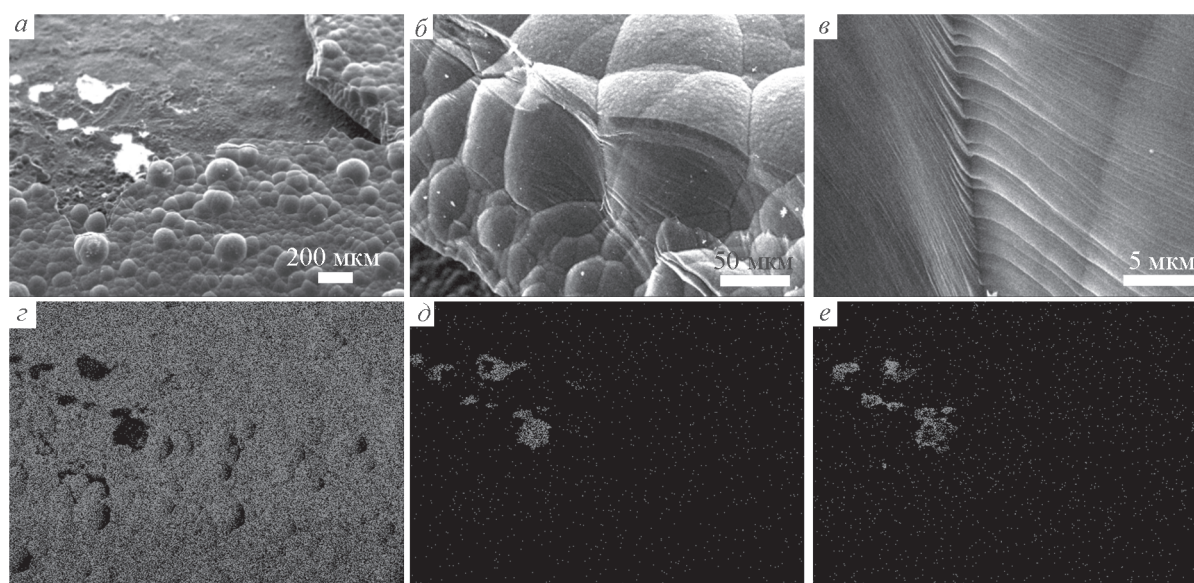


Рис. 5. Микроснимок поверхности отработавшего в реакции пиролиза метана образца ZrO_2/SiC в разных масштабах: 1:55 (а), 1:450 (б), 1:5000 (в) — и результаты EDAX-анализа на углерод (г), цирконий (д), кремний (е).

Температура реакции $1300^{\circ}C$, время работы катализатора 1 ч, концентрация метана 15%, скорость потока $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

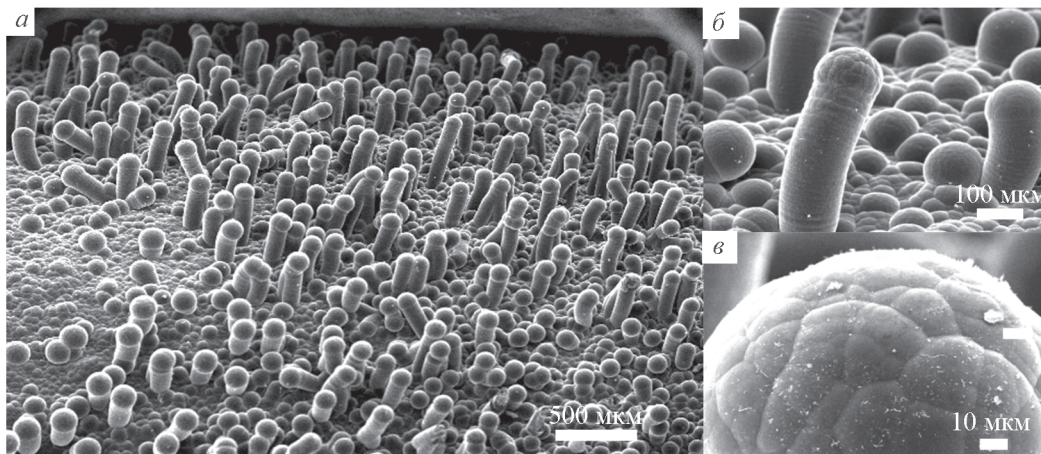


Рис. 6. Микроснимок поверхности отработавшего в реакции пиролиза метана образца ZrO_2/SiC в разном масштабе: 1:30 (а), 1:100 (б), 1:1000 (в).

Температура реакции $1300^\circ C$, время работы катализатора 4 ч, концентрация метана 15%, скорость потока $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

морфологии (рис. 6). Тем не менее селективность по ацетилену сохраняется постоянной (17.5%) с 80-й минуты эксперимента.

Отработанный катализатор ZrO_2/SiC исследовали методом рентгенофазового анализа. Было показано, что после 4 ч эксперимента фазовый состав катализатора представлен только графитоподобным углеродом.

Наблюдается большое различие в химическом составе поверхности и морфологии углеродных отложений для образца после пиролиза при температуре $1100^\circ C$ и катализатора, испытанного в течение 4 ч при $1300^\circ C$ (рис. 7). Поверхность образца однородно представлена углеродом и цирконием в отличие от образца, испытанного при $1300^\circ C$, покрытого углеродными волокнами. Концентрации кислорода и циркония на поверхности резко снижаются после 4 ч работы, а содержание углерода увеличивается до 85.5% (табл. 3). Это согласуется с данными элементного картирования, отражающими сходное распре-

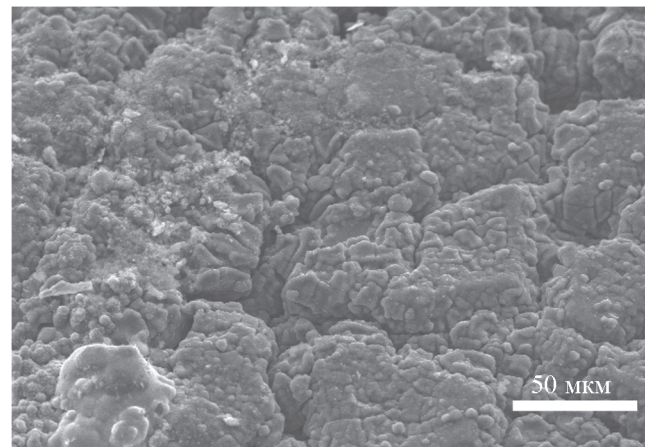


Рис. 7. Микроснимок поверхности отработавшего в реакции пиролиза метана образца ZrO_2/SiC , масштаб 1:500.

Температура реакции $1100^\circ C$, время работы катализатора 4 ч, концентрация метана 15%, скорость потока $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таблица 2

Локальный химический состав поверхности катализатора

Содержание	Состав, мас%			
	C	O	Si	Zr
Суммарное	96.4	1.2	0.2	2.2
Область 1 (рис. 4)	89	0.8	0.9	9.3
Область 2 (рис. 4)	97.8	1.4	—	0.8

Таблица 3

Химический состав поверхности катализатора

Время работы	Состав, мас%				
	C	O	Si	Zr	примеси
10 мин	9.8	23.7	0.6	65.3	0.6
4 ч	85.5	2.7	0.4	10.9	0.5

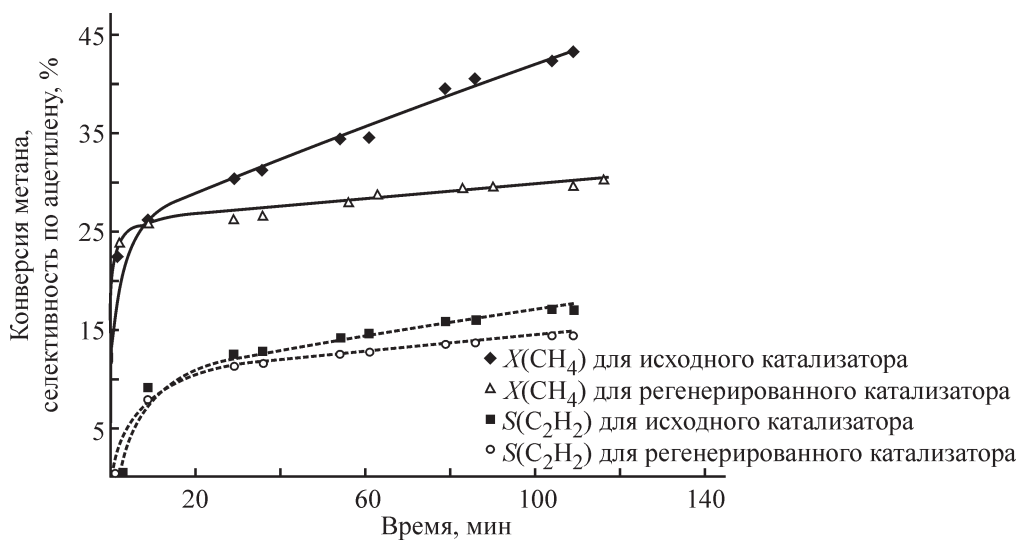


Рис. 8. Динамика конверсии метана и селективности по ацетилену катализатора ZrO_2/SiC до и после регенерации ($T = 1000^\circ C$, воздух, 4 ч).

Температура реакции $1250^\circ C$, концентрация метана 15%, скорость потока $100 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$.

ление циркония и углерода в поверхностном слое, и с данными рентгенофазового анализа об образовании карбида циркония. При этом образец, испытанный при $1300^\circ C$, после 4 ч эксперимента покрыт углеродом на 99.9%.

Образец ZrO_2/SiC , испытанный в реакции пиролиза метана при температуре $1250^\circ C$ в течение 2 ч, затем регенерировали в муфеле на воздухе в течение 4 ч и снова испытывали в реакции пиролиза метана при $1250^\circ C$ (рис. 8).

Конверсия метана нарастала со временем в гораздо меньшей степени, чем на исходном катализаторе, снижалась и селективность по ацетилену. Согласно ранее проведенным исследованиям [17] и результатам данных исследований можно предположить, что для формирования каталитически активного слоя углерода на поверхности резистивного носителя кроме

температуры важны химические свойства носителя. Так, в [17] показано, что на поверхности чистого карборунда необходимый каталитический слой не образуется.

Гравиметрический анализ исследуемого образца показал, что после окислительной обработки отработанного катализатора масса его значительно снизилась по сравнению с массой катализатора до испытания в реакции пиролиза метана (табл. 4). Возможно, это связано с разрушением оксидного слоя, нанесенного на карборунд в процессе пиролиза, за счет его восстановления и образования углерода и удалением его в процессе регенерации с поверхности катализатора.

Выводы

Пиролиз метана на резистивном катализаторе при температуре $950\text{--}1300^\circ C$ приводит к формированию на поверхности катализатора слоя углеродных отложений. Слой углеродных отложений формируется очень быстро, в первые 10 мин эксперимента, и покрывает практически всю поверхность катализатора, однако образец остается активным в превращении метана в ацетилен и практически не изменяет значение селективности, что говорит о формировании на поверхности слоя углеродных отложений каталитически активных центров. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, слой углеродных отложений образуется из отдельных волокон, формирующих в итоге углеродную «шубу» слоистой структуры. Выдерживание

Таблица 4

Изменение массы исследуемого образца в ходе эксперимента

Проведенная операция	Масса, г
Нанесение активного компонента	3.4420
Каталитический эксперимент	3.5477
Регенерация	3.4301
Регенерация и каталитический эксперимент	3.4442

на воздухе катализатора при температуре 1000°C приводит к удалению с поверхности катализатора слоя углеродных отложений, однако при этом изменяется и его поверхность, что приводит к снижению скорости формирования углеродной «шубы» при повторном эксперименте.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Центра новых химических технологий Института катализа СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению V. 46, проект V.46.2.5 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450096-8).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Светлана Сергеевна Сигаева, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5307-6517>

Дмитрий Андреевич Шляпин, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6280-9292>

Виктор Леонидович Темерев, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4524-4178>

Павел Григорьевич Цырульников, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5244-3530>

Список литературы

- [1] Сайфуллин И. Ш., Сайфуллин Р. И. Состояние и перспективы реализации технологий переработки газа в синтетические жидкие топлива // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2018. С. 136–144.
- [2] Арутюнов В. С., Лapidус А. Л., Сайфуллин И. Ш., Резуненко В. И. XXI век — век газохимии // Газ. пром-сть. 2003. № 3. С. 76–80.
- [3] Chukeaw T., Sringam S., Chareonpanich M., Seubsai A. Screening of single and binary catalysts for oxidative coupling of methane to value-added chemicals // Mol. Catal. 2019. V. 470. P. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.03.021>
- [4] Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 2–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.004>
- [5] An H., Cheng Y., Li T., Li Y., Cheng Y. Numerical analysis of methane pyrolysis in thermal plasma for selective synthesis of acetylene // Fuel Processing Technol. 2018. V. 172. P. 195–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.12.025>
- [6] Moldoveanu S. C. Pyrolysis of Organic Molecules. Elsevier, 2019. Ch. 2. P. 35–161. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64000-0.00002-0>
- [7] Bidgoli A.M., Ghorbanzadeh A., Lotfalipour R., Ehsan Roustaei, Zakavi M. Gliding spark plasma: physical principles and performance in direct pyrolysis of methane // Energy. 2017. V. 125. P. 705–715. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.144>
- [8] Hidaka Y., Sato K., Henmi Y., Tanaka H., Inami K. Shock-tube and modeling study of methane pyrolysis and oxidation // Combustion and Flame. 1999. V. 118. P. 340–358. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(99\)00010-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(99)00010-3)
- [9] Zherlitsyn A. G., Shiyun V. P., Demchenko P. V. Microwave plasma torch for processing hydrocarbon gases // Resource-Efficient Technol. 2016. V. 2. P. 11–14. <https://doi.org/10.1016/j.reffit.2016.04.001>
- [10] Fincke J. R., Anderson R. P., Hyde T., Detering B. A., Wright R., Bewley R. L., Haggard D. C., Swank W. D. Plasma thermal conversion of methane to acetylene // Plasma Chem. and Plasma Processing. 2002. V. 22. N 1. P. 107–138. <https://doi.org/10.1023/A:1012944615974>
- [11] Rokstad O. A., Olsvik O., Holmen A. Thermal coupling of methane // Studies in Surface Sci. and Catal. 1991. V. 61. P. 533–539. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)60120-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)60120-2)
- [12] Sun Qi., Tang Yo., Gavalas G. R. Methane pyrolysis in a hot filament reactor // Energy & Fuels. 2000. N 14. P. 490–494. <https://doi.org/10.1021/ef9901995>
- [13] Сигаева С. С., Лихолобов В. А., Цырульников П. Г. Пиролиз метана на термообработанной фехралевой спирали, нагреваемой электрическим током // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 2. С. 208–215 [Sigaeva S. S., Likholobov V. A., Tsyru'nikov P. G. // Kinet. and Catal. 2013. V. 54. N 2. P. 199–206. <https://doi.org/10.1134/S0023158413010126>].
- [14] Порсин А. В., Куликов А. В., Амосов Ю. И., Рогожников В. Н., Носков А. С. Синтез ацетилена при пиролизе метана на вольфрамовой нити // Теорет. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. С. 426–433 [Porsin A. V., Kulikov A. V., Amosov Yu. I., Rogozhnikov V. N., Noskov A. S. Acetylene synthesis by methane pyrolysis on a tungsten wire // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2014. V. 48. P. 397–403. <https://doi.org/10.1134/S0040579514040241>].
- [15] Сигаева С. С., Цырульников П. Г., Темерев В. Л., Борисов В. А. Пиролиз метана на фехралевом резистивном катализаторе при добавлении водорода или кислорода в реакционную смесь // Катализ в пром-сти. 2015. № 2. С. 6–9 [Sigaeva S. S., Temerev V. L., Borisov V. A., Tsyru'nikov P. G. Pyrolysis of methane on fechral resistive catalyst with additions of

- hydrogen or oxygen to the reaction mixture // *Catal. in Industry*. 2015. V. 7. N 3. P. 171–174. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030101>].
- [16] Борисов В. А., Сигаева С. С., Цырульников П. Г., Тренихин М. В., Леонтьева Н. Н., Слептерев А. А., Кан В. Е., Бирюков М. Ю. Углеродные отложения на резистивном фехралевом катализаторе субокислительного пиролиза метана // *Кинетика и катализ*. 2014. Т. 55. № 3. С. 334–341 [Borisov V. A., Sigaeva S. S., Tsyru'l'nikov P. G., Trenikhin M. V., Leont'eva N. N., Slepterev A. A., Kan V. E., Biryukov M. Yu. Carbon deposits on a resistive FeCrAl catalyst for the suboxidative pyrolysis of methane // *Kinet. and Catal.* 2014. V. 55. N 3. P. 319–326. <https://doi.org/10.1134/S002315841403001X>].
- [17] Сигаева С. С., Темерев В. Л., Кузнецова Н. В., Цырульников П. Г. // *Катализ в пром-сти*. 2017. № 2. С. 94–101 [Sigaeva S. S., Temerev V. L., Kuznetsova N. V., Tsyru'l'nikov P. G. // *Catal. in Industry*. 2017. V. 9. N 3. P. 181–188. <https://doi.org/10.1134/S2070050417030114>].
-