= ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ =

УДК 661.961.622

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА ИЗ МЕТАНА НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ С ДВИЖУЩИМСЯ СЛОЕМ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА И РАЗДЕЛЬНОЙ ПОДАЧЕЙ СЫРЬЯ И ОКИСЛИТЕЛЯ

### © И. М. Герзелиев<sup>1</sup>, Е. В. Подопригора<sup>1</sup>, А. А. Пименов<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
 <sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, Главный корпус E-mail: gerzeliev@ips.ac.ru

> Поступила в Редакцию 7 октября 2020 г. После доработки 8 октября 2020 г. Принята к публикации 13 октября 2020 г.

Представлена концепция новой технологии получения водородсодержащего газа из метана, в соответствии с которой процесс проводится в двух отдельных аппаратах — реакторе и регенераторе, между которыми непрерывно циркулирует микросферический катализатор, содержащий активный решеточный кислород. В экспериментах на пилотной установке с движущимся слоем микросферического катализатора и раздельной подачей сырья и окислителя достигнуты следующие показатели процесса окислительной конверсии метана: степень превращения метана 95%, мольное отношение  $H_2/CO = 2$ , производительность (съем водорода) 0.072 кг водорода ч<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup> катализатора. Показана возможность получения метановодородной смеси, не содержащей оксидов углерода, в условиях низкой конверсии метана составляет 19.6%, концентрация водорода и метана 38 и 61 мол% соответственно. Значение съема водорода при этих условиях составляет 0.038 кг водорода·ч<sup>-1·</sup>кг<sup>-1</sup> катализатора.

Ключевые слова: метан; водород; окислительная конверсия; селективность; пилотная установка; микросферический катализатор; перенос кислорода DOI: 10.31857/S0044461820110146

Начальная стадия одного из основных промышленных методов производства водорода — получение синтез-газа (смесь оксида углерода и водорода) [1]. Наиболее распространенным способом получения синтез-газа является паровой риформинг метана, протекающий по реакции  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 (\Delta H^{\circ}_{298} = 206 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ . Проведение этого высокоэндотермического процесса в промышленных условиях требует подвода значительного количества тепла и применения дорогостоящего технологического оборудования, что приводит к высокой себестоимости синтез-газа, составляющей более 60% от затрат на получение целевых продуктов [2, 3]. Поэтому востребован альтернативный способ повышения эффективности процесса получения синтез-газа — парциальное каталитическое окисление метана, который считается одним из перспективных способов получения синтез-газа [4, 5]. Однако несмотря на то, что этот процесс протекает по слабо экзотермической реакции  $CH_4 + O_2 \rightarrow OC + 2H_2 (\Delta H^{\circ}_{298} = -36 \ \kappa \ Дж \cdot моль^{-1})$ , производство с помощью этого способа характеризуется рядом технологических проблем: в случае использования чистого кислорода в качестве окислителя необходимы дополнительные затраты на его выделение из воздуха, а также меры по предотвращению образования взрывоопасных смесей  $CH_4/O_2$ , а применение воздуха приводит к разбавлению (на 40%) продукта азотом и снижению производительности оборудования.

В последние годы получило распространение направление, связанное с использованием оксида металла в качестве переносчика кислорода (принцип chemical looping — «химический цикл»). Процесс, в частности, направлен на выработку энергии в виде электричества или пара [6]. Применение «химического цикла» возможно в различных процессах, таких как окислительная димеризация метана [7], производство серной кислоты [8], окислительное дегидрирование этана в этилен [9–11].

Перспективным способом производства синтез-газа является окисление сырья решеточным кислородом метана, а в комбинации с блоками конверсии СО, аминовой очисткой от СО<sub>2</sub> и короткоцикловой адсорбции — производства водорода.

Аналогичный принцип предложен в ИНХС РАН для окислительной конверсии природного газа в синтез-газ [12, 13]. Особенностью данной технологии является проведение процесса в системе с двумя аппаратами — реактором и регенератором, между которыми непрерывно циркулирует оксиднометаллический твердый контакт в микросферической форме, переносящий кислород в своем составе из зо-



Рис. 1. Принципиальная схема получения синтез-газа путем окисления метана решеточным кислородом микросферического катализатора с раздельной подачей сырья и окислителя.

ны регенерации в зону реакции и окисляя метан до монооксида углерода и водорода (рис. 1). При этом отсутствует непосредственный контакт метана и газообразного кислорода, а продукты реакции не содержат азота. Катализатор переносит кислород от регенератора к реактору и способствует превращению метана в водородсодержащий газ. Непосредственный контакт сырья и газообразного окислителя отсутствует. Окислителем в этом процессе выступает решеточный кислород, содержащийся в составе катализатора. Катализатор в реакторе взаимодействует с сырьем в течение необходимого времени реакции, после чего реокисляется в регенераторе с восстановлением содержания решеточного кислорода. Технологическое решение этой задачи достигается за счет реализации процесса с проведением реакции окислительной конверсии метана в водородсодержащий газ и регенерации катализатора в двух отдельных аппаратах с раздельной подачей сырья и окислителя. Такой прием обеспечивает технологическое преимущество разработки за счет непрерывности протекания соответствующих реакций в каждом отдельном аппарате, простоты управления и гибкости процесса, исключается попадание балластного азота в продукты реакции.

Тепло, необходимое для протекания эндотермической реакции (1), поступает в реактор вместе с циркулирующим катализатором из регенератора, в котором происходит его восполнение воздухом по экзотермической реакции (2):

$$CH_4 + MeO \rightarrow CO + 2H_2 + nMe,$$
 (1)

$$O_2 + 2Me \rightarrow 2MeO.$$
 (2)

Отсутствие необходимости разделения воздуха, исключение возможности образования взрывоопасных смесей метан-кислород, сбалансированная по теплу система реактор-регенератор, а также возможность дополнительного получения технического азота делает разрабатываемый метод весьма перспективным.

Для оценки экономики процесса важным является знание оптимальных параметров его осуществления. Для исследуемого процесса окислительной конверсии метана в водородсодержащий газ одними из основных независимых факторов являются температура и массовая скорость подачи сырья.

Цель работы — исследование влияния температуры и массовой скорости подачи сырья на конверсию метана, концентрацию H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и производительность катализатора по водороду в реакции конверсии метана на микросферическом алюмооксидном катализаторе с раздельной подачей сырья и окислителя.

#### Экспериментальная часть

Эксперименты по конверсии метана с циркулирующим микросферическим твердым контактом проводили на пилотной установке (рис. 2) с общей загрузкой катализатора 2 л. Установка включает в себя реакторный блок (реактор конверсии), блок регенерации (реактор окисления), блок управления. Сырье (метан) поступает из транспортной линии реактора окисления регенератора в нижнюю часть реактора окисления, где контактирует с микросферическим (порошкообразным) катализатором. Продукты реакции вместе с катализатором поступают в сепаратор реактора конверсии, где происходит их разделение. Затем продукты реакции направляются в отстойник пыли, где осаждается катализаторная пыль, и, пройдя счетчик газа, уходят в факельную линию.

Восстановленный катализатор попадает в десорбер, затем поступает в захватывающее устройство, где подхватывается потоком азота, аэрируется и, двигаясь по пневмоподъемнику снизу вверх, поступает в реактор окисления. При температурах от 650°С восстановленный катализатор окисляется кислородом воздуха. Окисление катализатора происходит в подвижном слое, который поддерживается потоком воздуха. Далее катализатор по транспортной линии поступает в реактор конверсии. Продукты окисления, содержащие в основном азот, отделяются от катализатора в сепараторе реактора окисления и после охлаждения уходят далее в факельную линию. Предотвращение прорыва кислородсодержащего агента из регенератора в реактор обеспечивается



Рис. 2. Принципиальная схема пилотной установки с раздельной подачей сырья и окислителя.

наличием избыточного гидравлического сопротивления, что достигается уровнем катализатора в зоне десорбции, давлением вверху реактора и сопротивлением системы сепарации на выходе паров из реактора. Таким образом осуществляется быстрая смена циклов окисление–восстановление.

Исследования по окислительной конверсии метана в водородсодержащий газ были проведены с использованием в качестве сырья метана чистотой 99.9 мас%. Катализатор представлял собой смешанный оксид состава Ni—Co—O в количестве 10 мас%, нанесенный методом безостаточной пропитки на микросферический (средняя фракция 70 мкм) γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [14]. Методики анализа сырья, продуктов реакции и обработки результатов экспериментов описаны в [13].

В исследованиях по каталитической конверсии метана в водородсодержащий газ на пилотной установке с раздельной подачей сырья и окислителя для определения оптимальных температуры (T) и объемной скорости подачи сырья (W), а также установления аналитической зависимости между этими факторами применялось ротатабельное центральное композиционное планирование (ЦКП) эксперимента.

Эксперименты проводили при температуре 525– 875°С, массовой скорости подачи сырья 1.2–3.4 ч<sup>-1</sup>, продолжительность каждого опыта составляла 240 мин, температура регенерации 650°С, кратность циркуляции катализатора 14, массовое отношение окислитель:сырье 1. В качестве исходной точки в факторном пространстве для построения плана эксперимента принята комбинация уровней независимых переменных  $x_1 = 700$ °С и  $x_2 = 2.6$  ч<sup>-1</sup>. Режимные пределы испытаний, уровни и интервалы варьирования факторов (табл. 1) были выбраны исходя из результатов предварительных экспериментов.

На основании выбранных уровней и интервалов варьирования факторов была составлена матрица ротатабельного планирования эксперимента при условии равенства и минимальности дисперсий значений выходной переменной для всех точек факторного пространства (табл. 2).

В качестве зависимых переменных выбраны конверсия метана X(%), концентрация H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> в

Таблица 1 Уровни факторов

Независимая	Уровень						
переменная	-1.41	-1	0	1	1.41		
<i>x</i> <sub>1</sub> , °C	525	575	700	825	875		
х2, ч−1	1.295	1.5	2.0	2.5	2.705		

Таблица 2 Матрица ротатабельного планирования

№ экспе	еримента	1	2	3	4	5(Ц)	6	7	8	9
План	Т	-1	-1	+1	+1	0	-1.41	1.41	0	0
	W	-1	+1	-1	+1	0	0	0	-1.41	1.41

продуктах реакции (мол%) и производительность катализатора по водороду G (кг водорода·ч<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup> катализатора).

Расчет коэффициентов уравнения регрессии, статистический анализ уравнения регрессии производился с помощью методов регрессионного анализа с использованием программ Excel и Statistica.

Функция X = f(TW) описывается уравнением регрессии общего вида

$$y = A + Bx_1 + C_{x1}^2 + Dx_2 + Ex_2^2 + Fx_1x_2,$$

где у — зависимая переменная;  $x_1 - T$  — температура в реакторе;  $x_2 - W$  — массовая скорость подачи сырья; A-F — коэффициенты, рассчитанные по результатам статистического анализа экспериментальных данных.

#### Обсуждение результатов

С использованием полученных значений выходных переменных был произведен расчет коэффициентов и статистический анализ уравнения регрессии. Полученные результаты (табл. 3) показали, что в изученных пределах параметров процесса наблюдаются три основные области конверсии метана: в первой области — при температурах выше 800°С достигаются высокие значения конверсии метана, мольное отношение H<sub>2</sub>/CO составляет 2.2–2.3, что соответствует ожидаемому стехиометрическому соотношению для парциального окисления метана. Вторая область — переходная. Конверсия метана снижается, уменьшается концентрация оксида углерода в продуктах реакции. Третья область — область низких конверсий метана, в продуктах реакции практически отсутствуют оксиды углерода. Концентрация CO<sub>2</sub> в продуктах реакции во всех экспериментах не превышает 1 мол%.

Газ регенерации состоял преимущественно из азота с примесями непрореагировавшего кислорода и диоксида углерода, образовавшегося в результате окисления углерода, попавшего в регенератор вместе с твердым контактом из зоны реакции.

С учетом рассчитанных коэффициентов модель принимает вид

$$X = 38.695 + 29.574T + 9.312T^2 - 4.618W + 0.435W^2 - 1.65TW,$$
(3)

$$H_2 = 61.798 + 11.8075T - 10.242T^2 - 4.07W - 1.59W^2 + 0.7TW,$$
(4)

$$CO = 2.077 + 14.253T + 10.107T^2 + 0.102W + 0.776W^2 - 0.475TW,$$
(5)

$$CH_4 = 36.125 - 26.06T + 0.135T^2 + 3.968W + 0.814W^2 - 0.225TW,$$
(6)

$$G = 0.156 + 0.0217T - 0.05T^2 + 0.0127W - 0.0163W^2 + 0.0072TW.$$
<sup>(7)</sup>

Результаты статистического анализа показали, что условие критерия Кохрена в сравнении с его табличным значением  $G_{jp} < G_{T}$  выполняется,  $S^{2}_{ju}$  однородны, следовательно, можно сделать вывод, что гипотеза об однородности дисперсий на каждом уровне факторов правомерна; по *t*-критерию Стьюдента условие значимости коэффициентов регрессии  $t_{bi} > t_{T}$  выполняется для  $b_{0}$ ,  $b_{1}$ ,  $b_{2}$ ,  $b_{3}$ ,  $b_{4}$ , и  $b'_{0}$ ,  $b'_{1}$  в уравнениях для конверсии и селективности соответственно. Также выполняется условие критерия Фишера в сравнении с его табличным значением  $F_{jp} < F_{T}$ . Экспериментальные и расчетные значения зависимых параметров находятся в пределах среднего отклонения (рис. 3, *e*– $\kappa$ ). Таким образом, построена адекватная квадратичная модель зависимости конверсии метана, концентрации H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> в продуктах реакции и производительности катализатора по водороду от температуры и массовой скорости подачи сырья.

# Изучение влияния факторов проведения процесса на его показатели

Для наглядного представления результатов эксперимента последовательные значения фактора  $x_1$  и  $x_2$  откладываются по оси X и Y, значения выходных переменных  $y_1, y_2, y_3$  — по оси Z. Графически данная модель представлена в виде поверхности в коорди-

#### Таблица 3

Результаты экспериментов по влиянию температуры и массовой скорости подачи сырья на конверсию метана, концентрацию H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> и производительность катализатора по водороду в реакции конверсии метана на алюмооксидном катализаторе с раздельной подачей сырья и окислителя

Γ	Ілан	Результаты						
температура, °С	массовая скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	конверсия метана, %	концентрация Н <sub>2</sub> в продуктах реакции, мол%	концентрация СН <sub>4</sub> в продуктах реакции, мол%	концентрация СО в продуктах реакции, мол%	производительность катализатора по водороду, кг водорода·ч <sup>-1</sup> ·кг <sup>-1</sup> катализатора		
575	1.5	21.1	57.4	42.3	0.3	0.0605		
575	2.5	15.5	66.2	33.2	0.6	0.0691		
825	1.5	85.1	6.3	65.5	28.2	0.0925		
825	2.5	72.9	14.2	59.2	26.6	0.1305		
700	2.0	38.7	36.1	61.8	2.1	0.1564		
525	2.0	16.4	74.6	25.4	0	0.0302		
875	2.0	97.6	0.3	57.3	42.4	0.0873		
700	1.295	46.1	33.5	64.6	1.9	0.1065		
700	2.705	32.6	44.1	52.5	3.4	0.1450		

натах *Т-W-X*, *Т-W*-H<sub>2</sub>, *T-W*-CO, *T-W*-CH<sub>4</sub>, *T-W-G* (рис. 3, *а-д*). При использовании 3D-поверхностей между тремя переменными (двумя факторами и одним из двух зависимых выходных параметров) для представления центрального композиционного плана эксперимента выявляется структура данных и сложная нелинейная взаимосвязь. Экстремумы поверхностей на рис. 3,  $a - \partial$  — области, выделенные темным цветом, представляют собой точки, отвечающие максимальным значениям зависимых переменных, где выходные переменные принимают наилучшие значения. Модель довольно хорошо описывает зависимость соответствующих переменных от заданных значений факторов. Результаты статистического анализа экспериментальных данных показывают, что и температура, и массовая скорость подачи метана оказывают большое влияние на значение функции отклика (3)-(7). Знак коэффициентов при линейных членах уравнения регрессии (коэффициенты В, С, D, E, F соответственно) выявляет направление их влияния на значение выходного параметра. Так, положительный знак коэффициента при температуре (T) в уравнении регрессии (3) свидетельствует о том, что при увеличении температуры конверсия метана увеличивается; в свою очередь отрицательный знак коэффициента при массовой скорости подачи (W) свидетельствует о том, что при ее увеличении конверсия метана снижается. С уменьшением объемной скорости подачи сырья от 2.7 до 1.3 ч<sup>-1</sup> при температуре 850°С конверсия метана возрастает с 79.2

до 97.7 мас%. Оптимальная комбинация факторов, соответствующая максимальной конверсии метана, определенная по модели (3): температура реакции в интервале 850-860°С, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup>. При этих условиях конверсия метана достигает 95%. Рассчитанное по уравнению регрессии (7) значение съема водорода при этих условиях составляет 0.072 кг водорода ч<sup>-1</sup> кг<sup>-1</sup> катализатора. Оптимальная комбинация факторов, соответствующая минимальной концентрации метана 1.8 мол%, определенная по модели в соответствии (3): температура реакции 850-860°С, объемная скорость подачи сырья 1.5 ч-1. При этих условиях концентрация H<sub>2</sub> и CO составляет 63 и 32 мол% соответственно. Рассчитанное по уравнению регрессии значение съема водорода при этих условиях составляет 0.072 кг водорода ч-1 кг-1 катализатора.

В области получения метановодородной смеси оптимальная комбинация факторов, соответствующая содержанию водорода и метана, определенная по моделям (4), (6): температура реакции в интервале  $550-560^{\circ}$ С, объемная скорость подачи сырья  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ ; температура реакции в интервале  $550-560^{\circ}$ С, объемная скорость подачи сырья  $1.5 \text{ ч}^{-1}$ . При этих условиях конверсия метана составляет 19.6%, концентрация водорода и метана 38 и 61 мол% соответственно. Рассчитанное по уравнению регрессии (7) значение съема водорода при этих условиях составляет  $0.038 \text{ кг водорода} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кг}^{-1} катализатора.$ 



Рис. 3. Поверхности конверсии метана (*a*), концентраций в продуктах реакции H<sub>2</sub> (*b*), CO (*b*), CH<sub>4</sub> (*c*) и производительности катализатора по водороду (*b*) как функции температуры и массовой скорости подачи сырья (*l*) и соотношение наблюдаемых данных по конверсии метана (*e*), концентрации в продуктах реакции H<sub>2</sub> (*ж*), CO (*s*), CH<sub>4</sub> (*u*) и производительности катализатора по водороду (*к*) и данных, предсказанных моделью *X* = *f*(*T*, **τ**) (*2*).



Рис. 3. Продолжение.

Сопоставление экспериментальных данных со значениями (рис. 3,  $e-\kappa$ ), рассчитанными с применением полученной модели, позволяет говорить об удовлетворительном прогнозе выходных данных, составленном с ее помощью. Расхождение между предсказанными и наблюдаемыми данными в исследуемом интервале в большинстве случаев не превышает 5%.

Оптимизация процесса конверсии метана в синтез-газ с учетом оптимальных с точки зрения технологии процесса значений конверсии и селективности производится при помощи анализа данных поверхностей регрессии и найденных уравнений регрессии (3)–(7). Таким образом, при изменении факторов в пределах этих областей, положение осей которых можно оценить графически, достигаются наибольшие значения показателей. Варьируя параметры в выбранном диапазоне, можно подобрать оптимальную пару значений независимых факторов исходя из технологических требований и экономической целесообразности по конверсии метана, съему водорода и массовой скорости подачи метана. На основании изложенного предлагается два режима проведения конверсии метана с раздельной подачей сырья и окислителя.

Режим 1. Предусматривает получение водорода из синтез-газа с переводом оксида углерода в процессе паровой конверсии в диоксид углерода и водород и дальнейшим извлечением CO<sub>2</sub> аминовой очисткой. При температуре 850°С и массовой скорости подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup> расчетное значение производительности катализатора по водороду составляет 0.072 кг·ч<sup>-1.</sup>кг<sup>-1</sup> катализатора в системе. При таких параметрах значения зависимых параметров будут следующими: конверсия метана 95%, концентрация водорода, оксида углерода и метана 63, 32 и 1.8 мол% соответственно. В итоге комплексной переработки синтез-газа производится водород концентрацией 97 мол% (остальное — метан, диоксид углерода, азот, вода).

*Режим 2.* Получение метановодородной смеси за проход. Если исходить из требований получения метановодородной смеси, следует выбрать комбинацию факторов, соответствующую значениям температуры 550°С и объемной скорости подачи метана

от 1.5 ч<sup>-1</sup>. В этом диапазоне конверсия метана находится на уровне 19.6 мас%, концентрация водорода и метана 38 и 61 мол%, оксиды углерода отсутствуют, а съем водорода составляет 0.038 кг·ч<sup>-1</sup>·кг<sup>-1</sup> катализатора, или на объем метановодородной смеси 1660 нм<sup>3</sup>·ч<sup>-1</sup>·т<sup>-1</sup> катализатора.

#### Выводы

В экспериментах на пилотной установке с движущимся слоем микросферического катализатора и раздельной подачей сырья и окислителя определен характер влияния значимых факторов на показатели процесса конверсии метана. Выбраны оптимальные условия проведения процесса конверсии метана с раздельной подачей сырья и окислителя в водородсодержащий газ: при получении синтез-газа — температура 850°С, массовая скорость подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup>. При получении метановодородной смеси — 550°С, массовая скорость подачи сырья 1.5 ч<sup>-1</sup>.

Полученные результаты могут быть использованы для проведения опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, направленных на создание новой конкурентоспособной технологии получения водорода, имеющего большое практическое значение.

#### Конфликт интересов

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

#### Информация об авторах

*Герзелиев Ильяс Магомедович*, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9090-7906 *Подопригора Елена Викторовна*, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8053-6590 *Пименов Андрей Александрович*, д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8923-2550

#### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения № 05.607.21.0311 от 02.12.19, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60719X0311.

#### Список литературы

[1] Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Казаков А. В., Старостин Т. С., Канаев С. А. Проблемы и перспективы конверсии углеводородов в синтез-газ // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 107–117 [Usachev N. Y., Kharlamov V. V., Belanova E. P., Kazakov A. V., Starostina T. S., Kanaev A. S. Conversion of hydrocarbons to synthesis gas: Problems and prospects // Petrol. Chem. 2011. V. 51. N 2. P. 107–117. https://doi.org/10.1134/ S0965544111020137].

- [2] Rostrup-Nielsen J. R. Syngas in perspective // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 243–247. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0
- [3] Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительная конверсия метана // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1216–1245 [Arutyunov V. S., Krylov O. V. Oxidative conversion of methane // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 12. Р. 1216–1245.

https://doi.org/10.1070/RC2005v074n12ABEH001199].

- [4] Gayan P., Dueso C., Abad A., Adanez J., de Diego L. F., García-Labiano F. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition–precipitation methods // Fuel. 2009. V. 88. P. 1016–1023. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.12.007
- [5] Hossain M., de Lasa H. Reduction and oxidation kinetics of Co–Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier involved in a chemical-looping combustion cycles // Chem. Eng. Sci. 2010. V.65. P. 98–106. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.01.059
- [6] Mukherjee S., Kumar P., Yang A., Fennell P. Energy and exergy analysis of chemical looping combustion technology and comparison with pre-combustion and oxy-fuel combustion technologies for CO<sub>2</sub> capture // J. Environ. Chem. Eng. 2015. V. 3. N 3. P. 2104–2114. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.07.018
- [7] Fleischer V., Littlewood P., Parishan S., Schomäcker R. Chemical looping as reactor concept for the oxidative coupling of methane over a Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Mn/ SiO<sub>2</sub> catalyst // Chem. Eng. J. 2016. V. 306. P. 646– 654. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.094
- [8] García-Labiano F., de Diego L. F., Cabello A., Gayan P., Abad A., Adanez J., Sprachmann G. Sulphuric acid production via Chemical Looping Combustion of elemental sulphur // Appl. Energy. 2016. V. 178. P. 736–745.

https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.110

- [9] Bakare I. A., Mohamed S. A., Al-Ghamdi S., Razzak S. A., Hossain M. M., de Lasa H. I. Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over VO<sub>x</sub>—MoO<sub>x</sub>/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Desorption kinetics and catalytic activity // J. Chem. Eng. 2015. V. 278. P. 207–216. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.114.
- [10] Al-Ghamdi S., Volpe M., Hossain M. M., de Lasa H. VO<sub>x</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: Desorption kinetics and catalytic activity // Appl. Catal. A. 2013. V. 450. P. 120–130. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.007

- [11] Neal L. M., Yusuf S., Sofranko J. A., Li F. Oxidative dehydrogenation of ethane: A chemical looping approach // Energy Technol. 2016. V. 4. N 10. P. 1200– 1208. https://doi.org/10.1002/ente.201600074
- [12] Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н. Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксиднометаллических систем. Сообщение 2. Синтез контактов-оксидантов и получение синтез-газа на пилотной установке с лифт-реактором // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 5. С. 339–347 [Gerzeliev I. M., Usachev N. Ya., Popov A. Yu., Khadzhiev S. N. Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 2. Synthesis of solid contacts and syngas production in a

pilot plant with a riser reactor // Petrol. Chem. 2012. V. 52. N 5. P. 305–312.

https://doi.org/10.1134/S0965544112050039].

- [13] Герзелиев И. М., Усачев Н. Я., Попов А. Ю., Хаджиев С. Н. Парциальное окисление низших алканов активным решеточным кислородом оксиднометаллических систем: 1. Экспериментальные методы и установки // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 6. С. 420–426 [Gerzeliev I. M., Usachev N. Y., Popov A. Yu., Khadzhiev S. N. Partial oxidation of lower alkanes by active lattice oxygen of metal oxide systems: 1. Experimental methods and equipment // Petrol. Chem. 2011. V. 51. N 6. P. 411–417. https://doi.org/10.1134/S0965544111060168].
- [14] Пат. РФ 2547845 (опубл. 2015). Катализатор, способ его получения и способ получения синтез-газа.