# К ВЫБОРУ МИКРОСФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

# © 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.

На импульсной лабораторной установке с раздельной подачей сырья и окислителя изучено влияние химического состава микросферических никель-кобальтовых катализаторов на алюмосиликатных и алюмооксидных носителях на каталитические показатели реакции окислительной конверсии метана в водородсодержащий газ. Физико-химические и каталитические исследования показали, что содержание суммарного количества оксидов никеля и кобальта на уровне 10 мас% достаточно для получения катализатора, способного к неоднократным окислительно-восстановительным переходам.

Ключевые слова: оксиднометаллический катализатор; водородсодержащий газ; синтез-газ; окислительная конверсия метана; метановодородная смесь DOI: 10.31857/S0044461820110158

Одним из перспективных способов получения синтез-газа является парциальное каталитическое окисление метана кислородом [1, 2]. Однако практическая реализация этой технологии сдерживается из-за проблем, связанных с дорогостоящим выделением кислорода из воздуха и взрывоопасностью кислород-углеводородных смесей, а применение воздуха приводит к разбавлению (на 40%) продукта азотом и снижению производительности оборудования. Дополнительным фактором, тормозящим распространение данного метода, является отсутствие надежных и селективных катализаторов [3].

В ИНХС им. А. В. Топчиева РАН показана возможность проведения конверсии метана в системе с циркулирующим оксиднометаллическим катализатором [4]. Такая система предполагает наличие двух основных аппаратов — реактора и регенератора, сообщающихся между собой. Оксиднометаллический твердый контакт непрерывно циркулирует между ними, перенося кислород в своем составе от регенератора к реактору и окисляя углеводородное сырье до водорода и монооксида углерода. При этом отсутствует непосредственный контакт сырья и газообразного окислителя, а продукты реакции не содержат азота. Преимущества предлагаемого способа получения синтез-газа: высокая взрывобезопасность, снижение капитальных затрат, так как отпадает необходимость разделения воздуха.

К оксиднометаллическим катализаторам, которые могут быть применены в описанной выше системе, предъявляются определенные требования: способность к многократным окислительно-восстановительным переходам, наличие в составе активного кислорода, который влияет на производительность катализатора, износоустойчивость, которая зависит от носителя и способа приготовления катализатора. В комплексе катализатор должен обеспечивать высокую конверсию углеводородного сырья [5]. В качестве носителя катализатора наиболее часто используется оксид алюминия в альфа- и гамма-формах. Свойства различных кристаллических форм оксида алюминия подробно описаны в [6].

Наиболее перспективными металлами для применения в оксиднометаллических системах,

способных к многократной смене циклов окисление-восстановление, являются Cu, Fe, Ni, Co. Оксиднометаллические катализаторы на основе Си проявляют высокую активность в реакции конверсии метана и хорошую способность к окислительно-восстановительным переходам [7]. Главным препятствием к использованию меди в оксиднометаллических системах является ее низкая температура плавления [8]. Оксиднометаллические системы на основе железа показывают неудовлетворительные окислительно-восстановительные характеристики, однако применение Fe снижает стоимость катализатора [9]. Наибольшее внимание уделяется оксиднометаллическим системам на основе никеля, нанесенного на оксид алюминия. Такие системы характеризуются высокой активностью в реакции с алканами, низкой скоростью износа в псевдоожиженном слое. Однако при использовании в качестве носителя у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> восстановительные свойства никеля могут быть затруднены частичным переходом NiO в шпинель NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, имеющую низкую реакционную способность [10]. Образования шпинели можно избежать путем проведения фазового перехода γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1150°С или пассивации носителя нанесением на него соединений Mg, Ca, La, Co [11]. Использование в составе катализаторов комбинаций оксидов металлов может привести к улучшению их характеристик. Так, в [12] отмечается, что система CoO-NiO/Y-ZrO<sub>2</sub>, несмотря на небольшое снижение скоростей окисления и восстановления по причине образования твердого раствора NiCoO<sub>2</sub>, значительно лучше регенерируется при смене окислительно-восстановительных циклов по сравнению с индивидуальными оксидами. Биметаллическая система CoO-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была исследована в [13]. Сделан вывод о положительном влиянии кобальта на окислительно-восстановительные свойства всей системы вследствие снижения образования алюмината никеля. При приготовлении Ni-Со-содержащих биметаллических катализаторов, как правило, применяют метод совместной или последовательной пропитки [14]. В связи с важностью решения проблемы окислительного дегидрирования низших алканов с участием решеточного кислорода [15] во многих научных центрах продолжаются интенсивные исследования, направленные на оптимизацию как состава, так и способа приготовления оксидных систем.

Цель работы — изучение закономерностей превращения метана на композициях оксиднометаллических катализаторов биметаллической системы CoO–NiO на различных носителях с целью выбора перспективного образца для укрупненных испытаний.

## Экспериментальная часть

Катализаторы готовили методом пропитки по влагопоглощению образцов микросферической γ-формы оксида алюминия (50–160 мкм). На первой стадии микросферы пропитывали водным раствором смеси солей Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ч.д.а.) и Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ч.д.а.) (OOO «Лабораторная техника»). После сушки при 100°С в течение 2 ч полученный материал пропитывали раствором модификатора и вновь сушили при 100°С до постоянной массы. Заключительная стадия приготовления катализатора включала его прокаливание при 460°С в течение 2 ч и при 650°С в течение 2 ч.

Образцы № 1, 2 и 3 готовили в расчете на содержание в составе около 10, 25 и 50 мас% активной фазы Ni–Co-оксидов. В качестве носителя использовался микросферический γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> производства АО «СКТБ «Катализатор» (г. Новосибирск). Образец № 4 готовили в расчете на содержание около 10 мас% активной фазы Ni–Co-оксидов. В качестве носителя использовали микросферический катализатор каталитического крекинга марки REDUXION DMS (BASF).

Физико-химические свойства образцов катализаторов определяли методами термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ), рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового (РФА) анализа.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (излучение  $Cu_{K_{\alpha}}$ , никелевый фильтр) со скоростью сканирования 1 град·мин<sup>-1</sup> в диапазоне углов 20 5–75°. Рентгенографические данные получены обработкой спектров методом Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Размеры частиц оценивали по полуширине пиков при помощи уравнения Шеррера.

Исследование образцов методом термопрограммированного восстановления водородом было выполнено на проточной установке с детектором по теплопроводности. Перед восстановлением образцы были подвергнуты окислению в потоке смеси газов O<sub>2</sub>/He до 500°C, скорость 15 град·мин<sup>-1</sup>, выдержаны 30 мин и охлаждены до комнатной температуры также в потоке O<sub>2</sub>/He.

Расход восстановительной смеси 10%  $H_2$  + 90% Ar составлял 40 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup> с программированием до 1000°С.

Тестовые испытания катализаторов проводили на лабораторной импульсной установке окислительной конверсии метана с раздельной подачей сырья и окислителя с чередующимися циклами обработки катализатора (три цикла) при следующих условиях: температура 850°С, отношение катализатор/сырье = 80, время контакта сырья с катализатором 3 с.

Основные принципы проведения экспериментов:

 — реакция каталитической окислительной конверсии метана протекает на оксиднометаллическом катализаторе, содержащем решеточный кислород;

 пополнение катализатора решеточным кислородом осуществляется на стадии окисления катализатора воздухом;

 процессы конверсии метана и пополнения катализатора решеточным кислородом проводятся последовательно с дозированной подачей (импульсов) специальным краном-дозатором;

— в каждом эксперименте попеременно подается по три импульса метана и воздуха;

— газ-носитель, содержащий продукты реакции, из реактора направляется непосредственно на анализ в разделительную колонку хроматографа, где происходит анализ продуктов реакции, и далее уходит на сброс в атмосферу.

Во время прохождения импульса метана через слой катализатора в реакторе протекает конверсия метана с образованием водородсодержащего газа.

#### Обсуждение результатов

Согласно данным РФА (табл. 1) теоретически возможное содержание активного решеточного кислорода [O]<sub>act</sub>, соответствующее количеству никеля и кобальта в образцах катализаторов № 1, 2, 3, 4, составляет (мас%): 1.36, 5.14, 9.76, 2.40 соответственно.

Вид кривых ТПВ (рис. 1) свидетельствует о том, что восстановление водородом протекает в различных областях температур, что может быть связано как с разнообразием форм поверхностного и решеточного кислорода в катализаторах, так и с их сложной микростуктурой. Можно выделить три основные области поглощения водорода:

— низкотемпературная (до 300°С), которая количественно соответствует удалению многослойного покрытия поверхности кислородом; наблюдается у всех образцов, кроме № 3;

— с максимумами в области температур до  $550^{\circ}$ С, количественно отвечающими восстановлению катионов Co<sup>4+</sup> и Co<sup>2+</sup> до Co<sup>2+</sup> и Co<sup>0</sup> [16], а Ni<sup>2+</sup> до Ni<sup>0</sup>.

— область температур выше 550°С, количественно отвечающая восстановлению катионов  $Co^{2+}$  до  $Co^0$  и  $Ni^{2+}$  до  $Ni^0$ .

Наличие высокотемпературного пика может быть отнесено к присутствию NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в результате взаимодействия оксидов никеля и кобальта с носителем, что свидетельствует о наличии прочной связи кислород–катализатор. В то же время реакция парциального окисления метана в присутствии исследуемых катализаторов проводится при температурах выше 800°С вследствие высокой величины энергии разрыва С—Н-связи. Это позволяет предположить, что даже при наличии сильносвязанного кислорода катализаторы № 1, 2, 4 будут активны в процессе конверсии метана в синтез-газ.

Окислительная конверсия метана протекает с образованием оксида углерода и водорода CH<sub>4</sub> + MeO  $\rightarrow$  CO + 2H<sub>2</sub> + *n*Me и сопровождается образованием диоксида углерода и воды. При подаче импульса воздуха протекает реакция окисления высшего оксида металла, содержащегося в катализаторе, вновь до низшего оксида, таким образом, происходит регенерация катализатора O<sub>2</sub> + 2Me  $\rightarrow$  2MeO, и цикл повторяется.

Конверсия метана (рис. 2) на образце № 1 состава 10% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O варьируется в пределах 55–66%, максимальная селективность по водороду 81.6% достигается на третьем импульсе подачи

Компонент	Химический состав, мас%, образца			
	<b>№</b> 1	Nº 2	Nº 3	<u>№</u> 4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.59	70.43	43.51	43.44
SiO <sub>2</sub>	0.32	0.23	0.89	41.56
NiO	4.88	14.13	27.32	7.19
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.61	14.29	26.61	6.50
Na <sub>2</sub> O	0.29	0.47	0.88	0.32
SO <sub>3</sub>	0.20	0.43	0.70	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11	0.02	0.09	0.68

Таблица 1 Химический состав образцов оксиднометаллических катализаторов



Рис. 1. Кривые термопрограммируемого восстановления водородом. Образец: *a* — № 1 [10% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], *б* — № 2 [28% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], *в* — № 3 [50% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], *г* — № 4 [14% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AlSiO<sub>x</sub>].

сырья. Селективность по монооксиду углерода и диоксиду углерода находится на уровне 50% в ходе всего опыта. Заметна высокая селективность по воде, которая достигает 40% во втором импульсе метана, после чего на третьем импульсе сырья снижается до 18%, что свидетельствует о преимущественном протекании полного окисления метана.

Влияние увеличения содержания активных металлов в составе оксиднометаллического катализатора показано на результатах окислительной конверсии на образце № 2 состава 28% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Конверсия по CH<sub>4</sub> постепенно возрастает в ходе проведения эксперимента, достигая 80%. Селективность по H<sub>2</sub> на протяжении всего опыта сохраняет свои значения на уровне 100%. Селективность по CO растет с каждым импульсом от 83.7 до 92.8%, соответственно постепенно снижается селективность по CO<sub>2</sub> с 16.3 в первом импульсе метана до 7.2% на третьем импульсе.

Образец № 3 состава 50% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный с большим количеством активной фазы катализатора, нанесенной на оксид алюминия, однако показывает более низкие результаты конверсии метана в сравнении с результатами на катализаторах с меньшим количеством оксидов никеля и кобальта в своем составе (рис. 2). Так, конверсия по СН<sub>4</sub> варьировалась на уровне 50%. Селективность по водороду в первом и втором импульсах метана невысока и составляет около 17%, хотя в третьем импульсе подачи сырья наблюдается ее увеличение до 40%. Катализатор приводит к активному протеканию реакции полного окисления метана, о чем свидетельствует высокая селективность по H<sub>2</sub>O — около 82% на первом и втором импульсах подачи метана и 59% на третьем импульсе и 92%-ная селективность по СО2 в первом импульсе сырья, которая к третьему импульсу снизилась лишь до 85.5%. Селективность по монооксиду углерода хотя и растет с каждым импульсом



Рис. 2. Зависимость конверсии метана и состава продуктов от числа импульсов CH<sub>4</sub>. Образец: *a* — № 1 [10% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], *б* — № 2 [28% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], *в* — № 3 [50% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *г* — № 4 [14% NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AlSiO<sub>x</sub>).

подачи CH<sub>4</sub>, но не превышает 20%. Возможно причиной наблюдаемого эффекта является перенасыщение поверхности носителя модифицирующими оксидами металла с образованием агломератов с меньшей активностью фазы.

В качестве носителя образца № 4 использовался промышленный катализатор каталитического крекинга. Состав образца № 4 — 14% NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AlSiO<sub>x</sub>.

Конверсия по сырью на данном катализаторе постепенно снижается, но незначительно, с 63 в первом импульсе метана до 53.8% в третьем импульсе (рис. 1). Селективность по водороду составляет 100%. Селективность по монооксиду углерода принимает значения порядка 72%, а селективность по диоксиду углерода — около 25%. Следовательно, возможно использование в качестве носителя катализатора каталитического крекинга для синтеза оксиднометалического катализатора окислительной конверсии метана. На образце № 1 в результате проведения окислительной конверсии метана наблюдается некоторое повышение содержания водорода и снижение концентрации метана. Полученная на образце № 2 метановодородная смесь состоит преимущественно из водорода. Составы метановодородной смеси во втором и третьем импульсах подачи метана близки. В составе продуктов окислительной конверсии метана на оксиднометаллическом катализаторе № 3 содержится преимущественно метан с небольшим количеством водорода (табл. 2).

Количество H<sub>2</sub> растет от импульса к импульсу подачи метана, однако не превышает 11 мол%. Метановодородная смесь, получаемая в окислительной конверсии метана на образце № 4, содержит почти двукратное содержание водорода по сравнению с метаном. H<sub>2</sub> в образовавшемся газе более 60 мол%, остальную часть газа составляет CH<sub>4</sub> в количестве около 35 мол%. Можно отметить практически иден-

Таблица 2				
Состав метановодор	одной смеси окислительной			
конверсии метана на оксиднометаллических образцах				
	IC 0/			

Ma an anna an CII	Компонент, мол%					
№ импульса Сн4	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>				
Образец № 1						
1	52.19	47.81				
2	43.32	56.68				
3	63.69	36.31				
Образец №2						
1	71.83	28.17				
2	86.61	13.39				
3	87.88	12.12				
Образец №3						
1	5.16	94.84				
2	8.07	91.93				
3	10.67	89.33				
Образец №4						
1	65.81	34.19				
2	67.42	32.58				
3	61.98	38.02				

тичный состав метановодородной смеси на третьем импульсе подачи сырья с образцом № 1.

#### Выводы

Результаты экспериментов по окислительной конверсии метана в сопоставлении с данными термопрограммированного восстановления водородом показали, что синтезированные образцы Ni–Co-оксиднометаллической системы обладают способностью к неоднократным окислительно-восстановительным переходам (смене циклов реакция– регенерация). Образцы состава 10% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 14% (NiO + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)/AlSiO<sub>x</sub> с оптимальным содержанием активных металлов могут быть рекомендованы для синтеза катализаторов конверсии метана с раздельной подачей сырья и окислителя в укрупненном масштабе.

#### 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] Билера И. В., Борисов А. А., Борунова А. Б., Колбановский Ю. А., Королев Ю. М., Россихин И. В., Трошин К. Я. Получение синтез-газа в процессе горения метана: образование сажи и ее физико-химические характеристики // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 351–355 [Bilera I. V., Kolbanovskii Y. A., Korolev Y. M., Rossikhin I. V., Borisov A. A., Borunova A. B., Troshin K. Y. Manufacture of synthesis gas by the methane combustion process: The formation of soot and its physicochemical characteristics // Petrol. Chem. 2010. V. 50. N 5. P. 351–355. https://doi.org/10.1134/S0965544110050038].
- [3] 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

[4] 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].

- [5] Gayan P., Dueso C., Abad A., Adanez J., de Diego L. F., García-Labiano F. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen 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
- [6] Ishida M., Jin H., Okamoto T. A fundamental study of a new kind of medium material for chemical-looping combustion // Energy Fuels. 1996. V. 10. P. 958–963. https://doi.org/10.1021/ef950173n
- [7] Cho P., Mattisson T., Lyngfelt A. Comparison of iron-, nickel-, copper- and manganesebased oxygen carriers for chemical-looping combustion // Fuel. 2004. V. 83. P. 1215–1225.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.013

- [8] Cao Y., Casenas C., Pan W.-P. Investigation of chemical looping combustion by solid fuels. 2. Redox reaction kinetics and product characterization with coal, biomass, and solid waste as solid fuels and CuO as an oxygen carrier // Energy Fuels. 2006. V. 20. P. 1845–1854. https://doi.org/10.1021/ef050424k
- [9] Abad A., Mattisson T., Lyngfelt A., Johansson M. The use of iron oxide as oxygen carrier in a chemicallooping reactor // Fuel. 2007. V. 86. P. 1021–1035. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.09.021
- [10] Gayan P., de Diego L. F., García-Labiano F., Adanez J., Abad A., Dueso C. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion // Fuel. 2008. V. 87. P. 2641–2650.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.016

[11] Hossain M. M., Lopez D., Herrera J., de Lasa H. I. Nickel on lanthanum-modified γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier for CLC: Reactivity and stability // Catal. Today. 2009. 143. P. 179–186.

https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.006

[12] Jin H., Ishida M. Reactivity study on natural-gasfueled chemical-looping combustion by a fixed-bed reactor // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4004– 4007. https://doi.org/10.1021/ie0201841

- [13] Hossain M., de Lasa H. Reactivity and stability of Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier in multicycle CLC // AIChE J. 2007. V. 53. P. 1817–1829. https://doi.org/10.1002/aic.11188
- [14] Дедов А. Г., Шляхтин О. А., Локтев А. С., Мазо Г. Н., Малышев С. А., Тюменова С. И., Баранчиков А. Е., Моисеев И. И. Получение синтез-газа кислородной конверсией метана. Новые катализаторы на основе сложнооксидных кобальтатов-никелатов неодима-кальция // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 1. С. 47–51 [Dedov A. G., Loktev A. S., Tyumenova S. I., Moiseev I. I., Shlyakhtin O. A., Mazo G. N., Malyshev S. A., Baranchikov A. E. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Novel catalysts based on neodymium-calcium cobaltate-nickelate complex oxides // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 1. P. 47–51.

https://doi.org/10.7868/S0028242118010069].

[15] Лугвищук Д. С., Кульчаковский П. И., Митберг Э. Б., Мордкович В. З. Сажеобразование в процессе парциального окисления метана в условиях частичного насыщения парами воды // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 3. С. 324–331. https://doi.org/10.7868/S0028242118030103

[Lugvishchuk D. S., Kulchakovsky P. I., Mitberg E. B., Mordkovich V. Z. Soot formation in the methane partial oxidation process under conditions of partial saturation with water vapor // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 5. P. 427–433.

https://doi.org/10.1134/S0965544118050109].

[16] Яковлева И. С., Исупова Л. А., Рогов В. А. Формы кислорода и их реакционная способность в замещенных перовскитах  $La_{1-x}SR_xCOO_{3-y}$ (x = 0-1), приготовленных механохимическим способом // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 2. С. 290–299 [Yakovleva I. S., Isupova L. A., Rogov V. A. Oxygen species and their reactivity in the mechanochemically prepared substituted perovskites  $La_{1-x}SR_xCOO_{3-y}$  (x = 0-1) // Kinet. Catal. 2009. V. 50. N 2. P. 275–283.

https://doi.org/10.1134/S0023158409020190].