

Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 661.961:66.074.36:661.99

На правах рукописи

ЧЖАН СЮЙЛЯН

Каталитическая конверсия биогаза в синтез-газ

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Отечественный научный консультант:
кандидат химических наук,
ассоц. профессор
Байжуманова Т.С.

Зарубежный научный консультант:
доктор химических наук, профессор
Университет Або Академи,
г. Турку, Финляндия
Мурзин Д.Ю.

Республика Казахстан
Алматы, 2021

СОДЕРЖАНИЕ	
ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Способы получения синтез-газа	11
1.1.1 Паровая конверсия метана	11
1.1.2 Парциальное окисление метана	12
1.1.3 Углекислотная конверсия метана	13
1.2 Современное состояние исследований конверсии биогаза в синтез-газ	14
1.2.1 Активные компоненты катализаторов для получения синтез-газа	15
1.2.2 Носители катализаторов для получения синтез-газа	16
1.2.3 Промоторы катализаторов для получения синтез-газа	17
1.2.4 Методы приготовления катализатора для получения синтез-газа	19
1.2.5 Механизм реакции сухого риформинга метана для получения синтез-газа	22
1.2.6 Термодинамическое исследование реакции сухого риформинга метана для получения синтез-газа	23
1.2.7 Дезактивация катализаторов сухого риформинга метана при получении синтез-газа	25
1.2.8 Способы снижения отложений углерода и спекания катализатора	26
2 Реагенты и физические методы исследования	31
2.1 Реактивы и газы	31
2.2 Методы приготовления монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co нанесенных катализаторов	31
2.2.1 Процесс приготовления катализатора методом пропитки	31
2.2.2 Процесс приготовления катализатора методом СВС	31
2.3 Физико-химические методы исследования катализаторов	32
2.3.1 Хроматограф и проточная каталитическая установка	32
2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ	33
2.3.3 Температурно-программируемое восстановление	34
2.3.4 Температурно-программируемое окисление	35
2.3.5 Десорбция CO ₂ с программированием температуры	35
2.3.6 Адсорбция азота	36
2.3.7 Элементный анализ	36
2.3.8 Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп	36
2.3.9 Кислотность катализаторов	36
2.3.10 Определение ошибки результатов измерений	37
2.4 Оценка активности реакции конверсии биогаза в синтез-газ	37

2.4.1	Реактор конверсии биогаза в синтез-газ	37
2.4.2	Формулы анализа реагентов и продуктов реакции	38
3	Исследование активности разработанных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов в превращении биогаза в синтез-газ	39
3.1	Характеристика нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	39
3.1.1	РФА анализ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	39
3.1.2	Результаты исследований текстурных свойств нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	42
3.1.3	Результаты исследований ПЭМ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	45
3.1.4	Результаты исследований СЭМ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	49
3.1.5	Результаты исследований кислотности нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	51
3.1.6	Результаты исследований ТПВ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	52
3.1.7	Результаты исследований ТПО нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов	55
3.2	Исследование активности нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов в реакции окисления биогаза в синтез-газ, приготовленных методом пропитки по влагоемкости	56
3.3	Исследование активности нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС в превращении биогаза в синтез-газ и сравнение с методом пропитки	66
	Заключение	85
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	86

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001 (изменения от 2006 г.). Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотации. Общие требования.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единица физических величин.

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторное стеклянное. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 13646-68 Термометры стеклянные ртутные для точных измерений. Технические условия.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная.

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний.

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Синтез-газ – смесь монооксида углерода с водородом, используемая для синтеза разных химических соединений, современное синтетическое топливо.

Катализатор – это вещество, ускоряющее химическую реакцию, но не входящее в состав продуктов реакции.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ПКМ	- Паровая конверсия метана
СВС	- самораспространяющийся высокотемпературный синтез
УКМ	- углекислотная конверсия метана
ПОМ	- парциальное окисление метана
К	- конверсия
В	- выход
S	- селективность
ч	- час
с	- секунда
нм	- нанометр
мл	- миллилитр
T	- температура
W	- объёмной скорость
РФА	- рентгенофазовый анализ
ПЭМ	- просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ	- сканирующая электронная микроскопия
БЭТ	- Брунауэр-Эммет-Теллер
ТПВ	- температурно-программируемое восстановление
ТПО	- температурно-программируемое окисление
ТПД	- десорбция CO ₂ с программированием температуры
CHNS	- элементный анализ
ГХ	- газовая хроматография
ВЛН	- Барретт-Джойнер-Халенда
t-plot	- оценка вклада микропор в общую поверхность

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке нанесенных оксидных катализаторов для селективной конверсии биогаза в синтез-газ, приготовленных традиционным методом пропитки по влагоемкости и современным СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) методом.

Актуальность темы исследования. Обширные запасы газообразных углеводородов и содержащих их газовых смесей, в первую очередь - природного газа и его основного компонента - метана, делают их перспективным ресурсом, способным обеспечить потребности человечества в энергии и углеводородном сырье. В связи с растущим интересом к использованию доступных и относительно дешевых ресурсов природного газа в качестве химического сырья, газохимия становится одной из динамично развивающихся отраслей современного топливно-энергетического комплекса. В ближайшие годы ее развитие будет в значительной степени определять общие тенденции развития и структуру мировой энергетики и химической промышленности, в частности. Особенно это актуально для Казахстана, обладающего значительными запасами газоконденсата и природного газа. Основная часть добываемого углеводородного сырья экспортируется в страны СНГ и дальнего зарубежья без предварительной переработки или используется как бытовой газ. Газоперерабатывающие заводы (Жанаозен, Карачаганак) в настоящее время занимаются в основном очисткой газов от воды, примесей углекислого газа и сероводорода для использования C_1-C_4 алканов для бытовых нужд. Такое положение связано с недостатком или отсутствием новых каталитических технологий направленной переработки легких углеводородов. Одной из серьезных проблем современной газохимии остаются высокие затраты на конверсию углеводородов в синтез-газ, являющийся основным промежуточным продуктом их превращения в конечные химические продукты и жидкое топливо. Поиск более эффективных и экономичных (по сравнению с паровым и автотермическим риформингом природного газа) технологий получения синтез-газа становится одним из главных научно-технических направлений в энергетике и газохимии. Это дает также возможность получения дешевого и доступного водорода для экологически чистого транспорта и водородной энергетики.

Целью диссертационной работы является разработка активных и термостабильных нанесенных монометаллических Ni и Co, а также биметаллических Ni-Co катализаторов, селективно ведущих процесс конверсии биогаза в синтез-газ.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- синтез катализаторов традиционным методом пропитки по влагоемкости на воздухе, а также современным методом СВС и изучение их свойств;
- определение оптимальных параметров реакции путем варьирования условий процесса (температура, объемная скорость, соотношение газов в реакционной

смеси, содержание активной фазы) для получения максимального выхода продуктов при рациональном потреблении сырья и энергии;

- исследование свойств катализаторов различными физико-химическими методами с целью установления факторов, определяющих активность и стабильность разработанных катализаторов в непрерывном режиме;

- изучение активности и стабильности разработанных катализаторов в процессе каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- определение взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств катализаторов.

Объекты исследования: биогаз, синтез-газ и нанесенные монометаллические Ni, Co и биметаллические Ni-Co катализаторы, приготовленные методом пропитки и СВС.

Предмет исследования: каталитическая конверсия биогаза в синтез-газ.

Методы исследования: В работе приведены результаты испытания образцов в проточных условиях в реакторе с стационарным слоем катализатора. Свойства разработанных катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), метод Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ), температурно-программируемое восстановление (ТПВ), температурно-программируемое окисление (ТПО), десорбция CO₂ с программированием температуры (ТПД), элементный анализ (CHNS). Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ).

Научная новизна. Разработаны новые оксидные катализаторы, приготовленные традиционным методом пропитки по влагоемкости и современным методом СВС, проявляющие высокую активность и стабильность в каталитической конверсии биогаза в синтез-газ.

- Установлено, что наименьшие размеры кристаллитов оксида металла были обнаружены для монометаллических 10%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Ni/ θ -Al₂O₃ образцов. В биметаллических катализаторах составом методом РФА было обнаружено образование фаз Co-Ni-шпинели и оксидного сплава.

- Определено, что среди биметаллических составов высокая начальная активность обнаружена на 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализаторе с конверсией CH₄ и CO₂ 75% и 82% при 700°C соответственно. Однако, активность быстро снижалась с увеличением времени, согласно данным РФА наряду с фазовым переходом оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа.

- Выявлено, что наиболее стабильным является монометаллический 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатор, для которого выход водорода все еще снижался с 56 до 45% в течение 100 ч при одновременном изменении смешанного оксида Co-Ni на металлический сплав гранецентрированного кубического типа.

- Впервые определена стабильность 10%Ni-90%Co, приготовленного методом СВС в конверсии биогаза в синтез-газ в течение 100 часов.

- Установлено, что приготовление катализатора современным методом СВС уступает методу пропитки по влагоемкости, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода синтез-газа.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнялась в рамках проектов, финансируемой МОН РК: АР05133881 «Каталитическая переработка C1-C4 углеводородов в промышленно важные газонефтехимические мономеры» (№ госрегистрации 0118РК00275, 2018-2020 гг.); АР08052090 «Создание каталитических систем с регулируемыми свойствами для синтеза ценных товарных продуктов» (№ госрегистрации 0120РК00141, 2020-2022 гг.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- способ приготовления активных и стабильных катализаторов методом пропитки и СВС для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- оптимальные составы катализаторов для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ;

- фазовый переход оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа;

- оптимальные условия проведения УКМ с участием оксидных нанесенных катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость исследования. В современном мире экологические проблемы становятся все более актуальными. В связи с растущей производственной деятельностью человека в атмосферу выбрасывается, в том числе, большое количество CH_4 и CO_2 . С начала промышленной революции концентрация CO_2 увеличилась более чем на 45%, с 280 ppm в середине 18 века до 415 ppm в 2019 году. Биогаз в основном состоит из 50 -87% метана, 13 -50% углекислого газа и других газов. Конверсия биогаза решает два важных вопроса, утилизация парниковых газов и возможность получения синтез-газа с оптимальным соотношением 1:1, при котором возможно проведение реакции синтеза Фишера-Тропша, производства бензина, авиационного керосина, этанола и других кислородсодержащих соединений. Разработка новых нанесенных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения синтез-газа в процессе каталитической конверсии биогаза является вкладом в нефтехимический сектор, а именно в газовую переработку. Высокий научный уровень выполненного исследования подтверждается научными публикациями как в Казахстане, так и в журналах дальнего зарубежья, а также апробацией результатов на международных конференциях и симпозиумах.

Апробация практических результатов работы. Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих научных конференциях: V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая

конференция «Химические технологии функциональных материалов», 16-18 мая 2019, Новосибирск, НГТУ; 7th International Conference on Sustainable Solid Waste Management HERAKLION2019, 26-29 июнь 2019, Heraklion, Heraklion; 26th North American Catalysis Society Meeting NAM26, 23-28 июнь 2019, Illinois, Chicago; 5th International Conference Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-5, 2-6 сентябрь 2019, Crete, Greece; 5th International Congress on Catalysis for Biorefineries, CatBior V, 23-27 сентябрь 2019, Turku, Finland; 22nd Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES19, 20–23 Октябрь 2019, Crete, Greece; VI Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» 15-16 июня 2020, Алматы, Казахстан; 23rd Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES20, 17-21 август 2020, Xi'an, China. VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» 28–30 апреля 2021, Новосибирск, НГТУ.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в соавторстве в 18 публикациях, в том числе в 4 статьях в международных научных изданиях, входящих в базу данных Scopus и Thomson Reuters, в том числе 1 статья Q2, в 3 статьях в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, в 10 материалах международных и республиканских научных конференций. По результатам работы в соавторстве также получен 1 патент на полезную модель РК.

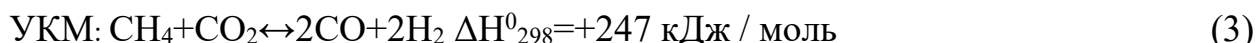
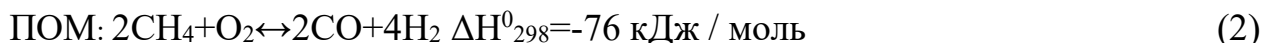
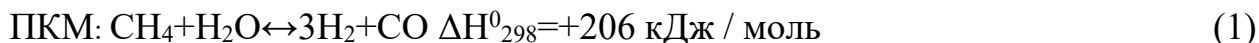
Личный вклад автора заключается в анализе литературных исследований, выполнении экспериментальной части работы, в выполнении физико-химических методов анализа, обобщении и интерпретации полученных экспериментальных данных и выводов. Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, общих выводов и списка использованных источников. Диссертация изложена на 106 страницах, содержит 8 таблиц, 44 рисунков. Список использованной литературы содержит 270 источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям к.х.н., ассоц. проф. Т.С. Байжумановой и д.х.н., проф. Д.Ю. Мурзину за постоянную поддержку при выполнении данной работы, полезные советы и консультации. Автор также благодарит сотрудников лаборатории окислительного катализа Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (Алматы), а также Z. Vajglova, P. Markus, M.P. Heikk за проведение физико-химических исследований, ассоц.профессора P. Mäki-Arvela, и сотрудников Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Åbo Akademi University, (Турку, Финляндия) за помощь в проведении экспериментов и анализов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Способы получения синтез-газа

Несмотря на значительные запасы природного и сланцевого газа, прямой синтез химических веществ с использованием метана в качестве сырья в химической промышленности по-прежнему представляет собой огромную проблему. Основная цель метана - выработка электроэнергии путем сжигания. Известно что, месторождения природного газа обычно расположены далеко от потребителя, а использование трубопроводов для транспортировки газа является дорогостоящим. Следовательно, преобразование метана в более легкое для транспортировки жидкое топливо или химические вещества с высокой добавленной стоимостью также является способом его использования с высокой экономической ценностью. Конверсия метана подразделяется на два вида: прямое и непрямое превращение [1, 2]. Прямое превращение в основном включает прямое окисление метана с получением метанола и формальдегида [3, 4], сочетание окисления метана с получением этилена и этана [5, 6] и ароматизацию, получение ароматических углеводородов [7-10]. Непрямое превращение метана, сначала преобразует метан в синтез-газ [11-13], а затем получают различные химические продукты или жидкое топливо посредством реакции синтеза Фишера-Тропша [14-16]. Существует три основных способа получения синтез-газа каталитической конверсией метана: паровая конверсия метана (ПКМ), парциальное окисление метана (ПОМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ).



1.1.1 Паровая конверсия метана

ПКМ использует метан, нефть, тяжелую нефть и другое сырье вместе с паром для производства водорода. ПКМ - наиболее распространенный способ каталитического риформинга природного газа и других углеводородов, который в настоящее время широко внедрены [17]. В промышленном производстве скорость конверсии парового риформинга метана обычно контролируется около равновесного значения реакции, что позволяет получить больше водорода. Молярное отношение H_2/CO составляет примерно 3/1, что соответствует условиям промышленного синтеза аммиака и парового риформинга метана [18-20]. В этой реакции все металлы VIII группы проявляют высокую реакционную способность и стабильность. Среди них катализаторы, включающие благородные металлы (Pt, Rh, Ru и т. д.), имеют лучшую реакционную способность и характеризуются высокой стоимостью. Поэтому учёными в современных процессах используются в основном катализаторы на основе катализаторы Ni. Для стабилизации

поверхности активных металлических компонентов в качестве носителей часто используются оксиды (MgO , $\alpha-Al_2O_3$ и $MgAlO_4$ и т.д.), которые стабильны в условиях реакции и имеют низкую удельную поверхность. Однако носитель SiO_2 не подходит для этой реакции, поскольку в условиях реакции образуется летучий $Si(OH)_4$ [21].

Хотя паровой риформинг метана в синтез-газ использовался в промышленности в течение десятилетий, этот процесс все еще имеет много недостатков [22-24]:

1) реакция парового риформинга метана является сильным эндотермическим процессом. Температура реакции обычно выше $800^\circ C$, поэтому потребление энергии реакции огромное;

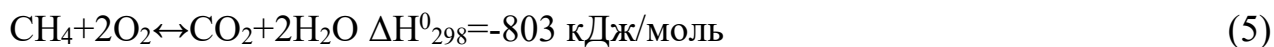
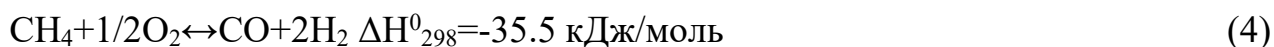
2) поскольку температура реакции достаточно высокая ($800-900^\circ C$), то требования к изготовлению и материалу реактора выше, что приводит к огромным инвестициям в оборудование;

3) реакция проходит вместе с реакцией конверсии водяного пара ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$). Поэтому, в нефтехимической промышленности сначала необходимо удалить углекислый газ, что значительно ограничивает область применения процесса. Из-за образования диоксида углерода во время реакции, являющегося основным парниковым газом процесс, становится неблагоприятным для защиты окружающей среды;

4) Синтез-газ, полученный путем парового риформинга метана, имеет относительно высокое содержание $H_2/CO = (3:1)$, хотя такое высокое соотношение выгодно для получения синтетического аммиака, оно не способствует таким процессам, как синтез метанола и Фишера-Тропша.

1.1.2 Парциальное окисление метана

ПОМ в настоящее время является наиболее изученной реакцией синтез-газа. В зависимости от того, нужен ли катализатор в процессе риформинга, парциальное окисление метана можно разделить на процессы некаталитического окисления и каталитического окисления. Поскольку метан является неполярной молекулой, подобной инертному газу, он имеет хорошую химическую стабильность, поэтому процесс некаталитического окисления обычно необходимо проводить в жестких условиях, таких как $1000-1500^\circ C$ и давлении 130 бар. Каталитическое частичное окисление метана в основном включает следующие две реакции:



В процессе каталитического парциального окисления метана благодаря присутствию катализатора, высокая степень конверсии, превышающая 90% может наблюдаться в диапазоне температур 550-800°C и в условиях высокой объемной скорости. Молярное соотношение H_2/CO в синтез-газе, полученном по реакции (4), равно 2 может быть непосредственно применено к таким процессам, как синтез Фишера-Тропша. По сравнению с традиционным паровым риформингом, экзотермические свойства каталитического парциального окисления метана помогают снизить потребление энергии во время реакции. В то же время, объем устройства для каталитического риформинга метана с парциальным окислением относительно невелик, а стоимость относительно невысока. Несмотря на то, что существует множество исследований каталитического парциального окисления метана, для достижения коммерциализации реакции каталитического парциального окисления необходимо преодолеть следующие трудности [25]:

1) Поскольку частичное окисление метана до синтез-газа является экзотермическим процессом, то во время реакции на слое катализатора легко образуются горячие точки. Образование горячих точек на слое катализатора затрудняет управление реакцией, и в то же время легко вызывает спекание катализатора.

2) Катализаторы на носителе также имеют серьезные проблемы с дезактивацией в этой реакции: отложение углерода и спекание приводят к снижению конверсии метана и селективности синтез-газа.

1.1.3 Углекислотная конверсия метана

Конверсия метана с использованием диоксида углерода также называется сухой конверсией метана. Для того чтобы получить более низкие соотношения H_2 и CO , сухой риформинг метана и паровая конверсия являются для этого идеальными каталитическими реакциями. Обе эти реакции эндотермические. Поглощение тепла при сухом риформинге метана на 15% выше, чем при паровом риформинге. ($CO_2 + CH_4 = 2CO + 2H_2$, $\Delta H = 247$ кДж / моль). Из-за низкого отношения H_2 к CO он больше подходит для реакций синтеза Фишера-Тропша [26]. Фишер и Тропш были первыми, кто изучил реакцию риформинга диоксида углерода и метана. Однако только после 1990-х учёные начали углубленно изучать эту реакцию. На 10-й Международной конференции по катализу в целях защиты окружающей среды и улучшения промышленного развития на встрече была выдвинута концепция сухого риформинга метана и получила широкое внимание во всем мире. За последние два десятилетия исследования реакции сухого риформинга метана в синтез-газ достигли значительного прогресса связанного с большим объемом исследовательской работы в данной области. Преимущества риформинга диоксида углерода и метана для производства синтез-газа:

1) Сырье дешевое и имеет экологические преимущества. Месторождения природного газа имеют хорошие природные условия для комплексного использования углекислого газа и природного газа. При добыче природного газа, который, как известно, содержит большое количество попутного углекислого газа. Кроме того, выхлопные газы, выделяемые во многих промышленных процессах, также содержат диоксид углерода. Поскольку молекулы углекислого газа чрезвычайно стабильны, с массовым выбросом углекислого газа, главным образом с выбросами ископаемого топлива, глобальный парниковый эффект сегодня становится все более серьезной проблемой. В обозримом будущем с неизбежным постоянным использованием ископаемого топлива выбросы углекислого газа в атмосферу также будут увеличиваться из года в год. Из-за наличия экономических и социальных факторов, трудно сократить огромный спрос на ископаемое топливо, а выбросы парниковых газов приведут к глобальному потеплению. В настоящее время основные парниковые газы способствуют появлению эффекта в следующих пропорциях: водяной пар 36-70%, углекислый газ 9-26%, метан 4-9%, озон 3-7%. Хотя концентрацию углекислого газа в атмосфере невозможно оценить очень точно, Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК) сообщила, что в последующие 100 лет концентрация углекислого газа в среде обитания человека превысит 500 частей на миллион или даже 900 частей на миллион. К счастью, источники ископаемого топлива могут в определенной степени ограничить этот спрос. Комплексное использование диоксида углерода и метана имеет важное значение для сохранения ресурсов и устойчивого экономического развития, поэтому эта реакция является актуальной во всем мире.

2) Регулируемое соотношение H_2/CO . Его можно использовать в сочетании с паровым риформингом для регулирования отношения H_2/CO в реакции. Отношение H_2/CO , полученное при риформинге метана с диоксидом углерода, ниже, чем при паровом риформинге метана, и отношение H_2 к CO может быть отрегулировано ниже 0,5, 0,5-0,9 и выше 0,9, используя соотношение реакций между двумя риформингами.

3) Когда отношение водорода к монооксиду углерода в синтез-газе, полученном путем сухого риформинга метана, равно 1, для синтеза Фишера-Тропша больше подходит извлечение жидкого топлива, синтез метанола и синтез диметилового эфира.

1.2 Современное состояние исследований конверсии биогаза в синтез-газ

За последние 30 лет исследования реакции биогаза в синтез-газ достигли определенного прогресса, в основном связанного с разработкой и дизайном катализаторов и реакторов, уменьшения образования кокса, выяснения механизма и кинетики реакции и т.д.. Хотя конверсия биогаза в синтез-газ имеет большие экологические и экономические преимущества, но еще не применяется в промышленной масштабе, из-за требующих решения технологических проблем.

Так, превращение биогаза в синтез-газ в основном происходит при очень высоких температурах, во время которых легко образуется углерод. Образование, миграция и агломерация частиц активного металла приводит к быстрой дезактивации катализатора. Большое количество исследований процесса биогаза в синтез-газ в основном сосредоточено на решении проблемы быстрой дезактивации катализатора. Поэтому разработка катализатора с высокой степенью конверсии, длительным сроком службы и предотвращением спекания и осаждения углерода является важной проблемой, которая до сих пор не решена. Исследования показали, что благородные металлы обладают высокой скоростью превращения и структурными преимуществами в реакциях биогаза в синтез-газ, поэтому они очень подходят в качестве активных компонентов катализатора реакции. Однако материалы из благородных металлов, нехватка ресурсов и высокие экономические затраты на использование ограничивает крупномасштабную разработку и применение. Катализаторы из неблагородных металлов, особенно нанесенные катализаторы на основе Ni и Co, обладают каталитической активностью, аналогичной активности благородных металлов, и у них есть значительные запасы, низкие экономические затраты и удобство использования. Поэтому они считаются теми химическими элементами, которые могут заменить благородные металлы в катализаторах. Исследование реакции биогаза в синтез-газ обычно сосредоточено на методе синтеза катализатора, носителя и вспомогательного агента. Кроме того, взаимодействие металлического носителя и состояние дисперсности металлических частиц также влияют на скорость превращения и время реакции.

1.2.1 Активные компоненты катализаторов для получения синтез-газа

При получении синтез-газа методом сухого риформинга метана в основном используются металлические катализаторы на носителе, а активными компонентами катализатора являются в основном благородные металлы VIII группы (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir и др.) [27-35] и переходные металлы (Ni, Co, Fe и т. д.) [36-42]. В большом количестве исследований использовались другие добавки, включая сплавы неблагородных металлов и карбиды, для улучшения активности, стабильности и сопротивления отложению углерода катализаторов на основе никеля. При риформинге метана порядок каталитической активности катализаторов из неблагородных металлов: Ni>Co>Cu> Fe, активность биметаллического сплава делится на многогранную Ni-Co, Ni-Cu, Ni-Fe, поскольку активность Co уступает только Ni, а по цене дешевле, поэтому сплав Ni-Co широко используется в качестве активного компонента в реакции риформинга метана. Катализаторы из благородных металлов на носителе имеют лучшую стойкость к отложению углерода, чем другие металлические катализаторы в реакциях риформинга метана [43-53]. В работе [54] показали, что скорость превращения метана на Pt/Al₂O₃ была значительно выше, чем у Ni/Al₂O₃, при сравнении Ni и Pt катализаторов на носителе Al₂O₃. Solymosi и др. [55]

показали, что каталитическая активность благородных металлов в реакции сухой конверсии метана уменьшается в следующем ряду: Ru > Pd > Rh > Pt > Lr.

Характеристики катализаторов из благородных металлов лучше, но их высокая стоимость ограничивает применение в катализе. Хотя катализаторы на основе никеля имеют недостаток, заключающийся в склонности к отложению углерода, у Ni есть большие запасы в природе и относительно низкие цены, что делает их использование более перспективными. Кроме того, было обнаружено, что добавление небольшого количества благородных металлов (Rh, Pt, Pd или Ru) к катализаторам на основе Ni может улучшить активность и стабильность катализатора [56-59]. Спилловер H₂ на Ni ингибирует окисление Ni, уменьшая потерю каталитической активности. Например, каталитическая активность и стабильность NiPt/ZrO₂ выше, чем у Ni/ZrO₂ [60], а Rh в биметаллическом катализаторе NiRh предотвращает окисление Ni под действием H₂, уменьшая потерю каталитической активности [61]. Температура восстановления также оказывает значительное влияние на каталитические характеристики. Различные температуры восстановления могут влиять на размер и дисперсность металлических частиц, тем самым влияя на каталитическую активность [62].

1.2.2 Носители катализаторов для получения синтез-газа

Для приготовления катализатора на носителе с более высокой активностью, селективностью и стабильностью очень важен выбор носителя. Поскольку носитель является важной частью катализатора, он не только играет роль физического носителя и обеспечивает удельную площадь поверхности, но также взаимодействует с активными компонентами, тем самым влияя на структуру и каталитические характеристики катализатора.

Носителями, обычно используемыми в катализаторах на основе никеля в реакции биогаза в синтез-газ, являются CaO [63-65], SiO₂ [66, 67], Al₂O₃ [68], La₂O₃ [69, 70], MgO [71-73], CeO₂ [74-76], мезопористые материалы на основе кремния (HMS, SBA-16, MCM-41, KIT-6, ZSM-5, SBA-15 и др.) [77-80]. Так как реакция биогаза в синтез-газ проводится в условиях высоких температур, термическая стабильность носителя должна быть высокой. Кроме того, сильное взаимодействие металла с носителем будет способствовать улучшению свойств катализаторов на основе никеля, поддерживает термическую стабильность активного металла и увеличивает начальную скорость [81]. Авторы [82, 83] считают, что метан активируется на поверхности активных металлов, тогда как диоксид углерода активируется на поверхности кислотных или щелочных носителей. В катализаторах, нанесенных на инертные носители (такие как SiO₂), известно, что метан и диоксид углерода активируется на поверхности активного металла, по монофункциональному механизму. Однако на инертном носителе, происходит отложение углерода при дегидрировании и крекинге метана, что влияет на последующую активацию CO₂ и приводит к потере активности

катализатора. На кислотном носителе CO_2 часто активируется путем реакции с гидроксидными радикалами на поверхности носителя с образованием муравьиной кислоты, тогда как на основном носителе CO_2 активируется за счет образования карбонатов. Чем выше основность носителя, тем выше адсорбция CO_2 (CO_2 - слабокислый газ), и больше поверхностно-активных форм кислорода, которые реагируя с углеродом, образуют CO [84]. Таким образом, активность и стабильность катализатора, нанесенного на инертный носитель, обычно не такая высокая, как у катализатора, нанесенного на слабокислые носители (например, Al_2O_3) или на основные носители (например, La_2O_3) [85, 86]. В дополнение к непосредственному участию в конверсии биогаза в синтез-газ путем активации CO_2 , носитель также косвенно влияет на эту реакцию, влияя на размер или дисперсность металлических частиц [85, 87, 88]. Адсорбция и диссоциация CH_4 осуществляется на поверхности металлических частиц и является лимитирующей стадией в механизме реакции, поэтому важно может ли носитель максимизировать дисперсность металлической фазы. Процесс спекания тесно связан с каталитической активностью и стабильностью катализатора. Кроме того, поскольку осаждение углерода связано с размерным эффектом металлических частиц, чем выше степень диспергирования металлической фазы, тем лучше предотвращается осаждение углерода [89]. Например: мезопористые материалы с высокой удельной поверхностью и высокой пористостью широко используются в качестве носителей катализаторов, а их уникальная пористая структура может эффективно препятствовать спеканию и агломерации металлической фазы.

1.2.3 Промоторы катализаторов для получения синтез-газа

Обычно используемые добавки для катализаторов превращение биогаза в синтез-газ включают: щелочные металлы, оксиды щелочноземельных металлов (такие как K_2O , CaO) и оксиды редкоземельных металлов (такие как La_2O_3 , CeO_2). Их функции в основном сводятся к следующему:

- 1) улучшение дисперсности активных металлических компонентов;
- 2) способствование адсорбции и активации CO_2 ;
- 3) регулирование кислотности и основность поверхности катализатора;
- 4) блокирование центра роста отложений углерода внутри или на поверхности металлической решетки, тем самым ингибируя осаждение углерода [90].

Osaki и др. [91] добавили промотор K_2O к катализатору $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и изучили влияние этой добавки на активность катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции сухого риформинга метана. Добавление K_2O усилило адсорбцию CO_2 на поверхности катализатора, но не повлияло на процесс диссоциации CO_2 в CO и адсорбированный кислород. Это показывает, что ускоренное окисление CH_x из-за увеличения концентрации адсорбированного кислорода не является причиной отсутствия углеродных отложений во время процесса риформинга метана с

диоксидом углерода. Это контролируется размерами кластеров, то есть добавление K_2O заставляет поверхность Ni дифференцироваться, способствуя тем самым образованию более мелких кластеров Ni , тем самым эффективно ингибируя осаждение углеродных частиц. Chang и др. [92] изучили каталитические свойства никелевых катализаторов на носителях из цеолитных молекулярных сит, модифицированных K и Ca , в процессе сухого риформинга метана. Катализатор, модифицированный кальцием, обладает высокой каталитической активностью и отличным сопротивлением отложению углерода во время процесса реакции. Определено, что в течение 140 часов реакции, конверсии CO_2 и CH_4 , выходы CO и H_2 всегда близки к равновесным значениям. Добавление щелочных добавок, таких как K_2O и CaO , устраняет углеродные отложения, образующиеся на поверхности катализатора во время сухого риформинга метана. В то же время добавление щелочных добавок также способствует увеличению содержания CO_2 в процессе диссоциативной адсорбции на поверхности металлического Ni . Щелочные промотеры также могут улучшить антиспекательные характеристики активных металлов во время реакции. CeO_2 широко используется в качестве промотера катализатора из-за его способности быстро реагировать на окислительно-восстановительные циклы. Wang и др. [93] обнаружили, что CeO_2 в качестве промотера и носителя ведут себя совершенно различно. Они наносили Ni на $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 и $CeO_2-Al_2O_3$ соответственно. Удельная поверхность и каталитическая активность Ni/CeO_2 были самыми низкими среди всех катализаторов, а количество углеродных отложений самое низкое. Авторы считают, что это в основном связано со следующими причинами:

- 1) Сильным взаимодействием между носителем CeO_2 и металлическими частицами, которое приводит к покрытию поверхностных активных центров оксидом церия;

- 2) Термическим спеканием CeO_2 . При использовании CeO_2 в качестве вспомогательного агента, даже при небольшом количестве добавки в 1-5%, может значительно улучшиться активность, стабильность и сопротивление катализатора отложению углерода.

Авторы считают, что CeO_2 используется в качестве промотера для ускорения диспергирования металлической фазы и в то же время его уникальные окислительно-восстановительные характеристики также способствуют удалению углеродных отложений [93]. Оксид церия также добавляется в качестве добавки к $Ni/SBA-16$, а стабильность $NiCe/SBA-16$ намного выше, чем у Ni/CeO_2 и $Ni/SBA-16$. Это в основном связано со следующими причинами:

- 1) Оксид церия в качестве добавки не только способствует диспергированию Ni , но также увеличивает стабильность мезопористой структуры $SBA-16$ и предотвращает ее коллапс;

- 2) Уникальный окислительно-восстановительный потенциал CeO_2 помогают уменьшить отложения углерода [94].

Dias и др. [95] обнаружили, что в процессе приготовления катализатора высокотемпературное прокаливание также может вызывать спекание. Добавление добавок CaO изменило структуру катализатора Ni/Al₂O₃, а также изменило его каталитическую активность в отношении сухого риформинга метана. При взаимодействии с носителем активные центры Ca и Ni конкурируют друг с другом, что способствует образованию в восстановленном состоянии активных частиц Ni. Промотирующее действие Ca на катализатор Ni/Al₂O₃ при сухом риформинге метана в основном проявляется в двух аспектах. С одной стороны, когда концентрация Ca низкая, он может образовывать ионные оксиды, а эти ионные оксиды могут притягивать CO₂ к поверхности катализатора, тем самым увеличивая скорость превращения CO₂, а также CH₄. С другой стороны, когда концентрация Ca слишком высока, это может вызвать увеличение электронной плотности Ni, в результате чего CH₄ и скорость конверсии CO₂ снижается.

1.2.4 Методы приготовления катализатора для получения синтез-газа

Известно, что метод пропитки [96-98] прост в применении с низкими требованиями к оборудованию по сравнению с другими методами, являясь поэтому наиболее важным и экономичным методом. В этом методе сначала готовится раствор активного компонента, а затем носитель непосредственно погружается в раствор для полного контакта между носителем и активным компонентом. Поскольку носитель имеет в своей структуре пустоты, активный компонент будет попадать в поры из-за поверхностного натяжения и капиллярного давления. После закрепления на носитель оставшийся раствор отфильтровывают, а оставшиеся твердофазные материалы сушат, прокаливают и восстанавливают. Преимущество метода пропитки заключается в большом объеме разовой обработки и высокой эффективности. Активный компонент в основном распределяется по поверхности носителя и используется эффективно. Основным недостатком метода пропитки является то, что равномерность распределения активных компонентов на носителе трудно контролировать, что влияет на конечный размер частиц, и их термическую стабильность. Однако проблема неравномерного распределения активных компонентов может быть решена путем многократного погружения в разбавленный раствор. Существует два метода пропитки: метод избыточной пропитки заключается в пропитке носителя катализатора избытком раствора с активными компонентами. После того, как пропитка достигает равновесия, избыток раствора удаляется, а оставшаяся твердая фаза затем сушится, прокаливается и восстанавливается. Преимущество этого метода состоит в том, что распределение активных металлов является относительно равномерным, но недостатком является то, что количество пропиток трудно предсказать. Требуемое количество пропиток может быть получено только косвенно путем анализа раствора после пропитки.

Метод изометрической пропитки заключается в приготовлении раствора активного компонента в количестве, которое необходимо пропитать, то есть в количестве загрузки. Носитель помещается в раствор и нагревается при полном перемешивании. Со временем вода в растворе постоянно испаряется. Пока весь раствор не будет нанесен на поверхность носителя с помощью данного метода можно контролировать количество пропиток, но равномерность распределения активного компонента в этом методе немного хуже.

Исследования по синтезу неорганических наноматериалов гидротермальным методом [99, 100] начались еще в девятнадцатом веке, и прошло еще столетие, прежде чем начались исследования в направлении функциональных материалов. Проще говоря, гидротермальный метод заключается в использовании среды с высокой температурой и высоким давлением в реакторе для растворения веществ, которые трудно растворить в условиях нормальной температуры и давления. После реакции кристаллы осаждаются, а затем рост кристаллов контролируется путем регулирования времени реакции для получения желаемого размера зерен. Преимущество гидротермального метода состоит в том, что синтезированный продукт имеет хорошую и контролируемую кристаллическую форму, но недостатком является дороговизна реакционного оборудования.

Золь-гель метод – способ образования оксидов или других твердых соединений из органических или неорганических соединений металлов путем золь-гелеобразования и термообработки [101-104]. Неорганические или металлоорганические вещества можно использовать в качестве предшественников для получения золь-гелей. Предшественник и раствор реагируют друг с другом с образованием геля с трехмерной структурой, и нанопорошок готовится с помощью следующих этапов, таких как сушка и спекание. Преимущество золь-гель метода состоит в том, что он обеспечивает равномерное перемешивание на молекулярном уровне при относительно низкой температуре реакции. Недостатком метода является то, что время реакции слишком велико, и в геле много пор, которые в процессе сушки существенно уменьшаются, вызывая значительную усадку материала.

Технология микроэмульсии заключается в смешивании несовместимых жидкостей с образованием небольших пузырей наноразмеров [105-110]. Поскольку размер капель микроэмульсии находится на нанометровом уровне, предшественник наночастиц, содержащий активный компонент, добавляется к микроэмульсии, капли микроэмульсии можно использовать для управления размером наночастиц для достижения смещения на атомном уровне. Наночастицы катализатора, полученные методом микроэмульсии имеют одинаковый размер и хорошую дисперсность. Кроме того, чтобы предотвратить спекание металлических наночастиц во время использования катализатора, металлические частицы должны быть плотно закреплены на носителе.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является относительно новым методом приготовления катализатора [111-113]. В его основе используют элементы традиционных методов приготовления, а также собственная уникальная технология. Катализаторы на основе СВС можно разделить на две категории: массивные катализаторы и катализаторы на носителе. Очевидные преимущества реакции горения для приготовления твердых катализаторов включают использование легкой и быстрой технологии и возможность контролировать микроструктуру катализатора путем изменения условий горения. Одно из важнейших преимуществ связано с получением легированных композиционных катализаторов с максимальной структурной однородностью. Катализатор синтеза горения показывает высокую устойчивость к дезактивации. По сравнению с традиционным процессом технология синтеза с помощью сжигания имеет много преимуществ:

1) Генерирование высокой температуры во время реакции, что способствует улетучиванию низкокипящих примесей и повышению чистоты продукта;

2) Отсутствие необходимости подвода тепла, в связи с этим упрощается оборудование. Это экономит энергию и упрощает процесс;

3) В процессе сгорания материал претерпевает большое изменение температуры и очень высокую скорость нагрева и охлаждения. Весьма вероятно, что в продукте появятся неравновесные или метастабильные фазы, поэтому некоторые продукты более активны, чем продукты, произведенные традиционными методами;

4) Метод СВС не только расширяет источник сырья, используемого в синтезе материалов, но и снижает затраты, также имеет широкий диапазон применения, а также позволяет синтезировать некоторые материалы, которые не могут быть произведены в других отраслях промышленности. Также можно синтезировать некоторые соединения с высокой температурой плавления, высокотемпературные сверхпроводящие материалы, керамические материалы, твердые сплавы, сложные оксиды, интерметаллические соединения и т.д.. Существует более 500 видов соединений, синтезированных с помощью СВС;

5) Метод СВС может не только производить порошок, но также можно сочетать его с другими процессами для одновременного завершения синтеза и уплотнения материалов;

6) Процесс быстрый и экономит время;

7) Метод экологически чистый;

8) Некоторые нестехиометрические продукты и промежуточные продукты могут быть произведены данным методом.

Процесс характеризуется следующими недостатками: продукт пористый и рыхлый, получается неравномерный размер частиц порошка и т.д.

Плазменные технологии используют плазму - газ в ионизированном состоянии, одном из четырех основных состояний вещества [114]. Плазма состоит

из большого количества электронов, ионов, нейтральных атомов, возбужденных атомов, фотонов и свободных радикалов, но количество зарядов электронов и положительных ионов должно быть одинаковым, а общий дисплей электрически нейтрален. В соответствии с энергетическим состоянием, температурой и плотностью ионов системы плазму обычно можно разделить на высокотемпературную и низкотемпературную. Liu и др. [115–119] использовали плазменную технологию тлеющего разряда для приготовления высокодисперсных металлических катализаторов на носителе и использовали их в различных реакциях. На основе плазменной технологии тлеющего разряда могут быть приготовлены специальные плазменные кластеры Ni с особой структурой и сильным взаимодействием.

1.2.5 Механизм реакции сухого риформинга метана для получения синтез-газа

Из-за влияния разных параметров реакции сухого риформинга метана, таких как носители, активные компоненты, методы приготовления и т.д., до сих пор нет единого мнения о механизме реакции. Текущие исследования показывают, что общепринятая точка зрения состоит в том, что молекулы метана необходимо сначала диссоциировать и активировать во время сухого риформинга метана. Однако характер диссоциации и адсорбции диоксида углерода все еще исследуется.

Что касается механизма реакции сухого риформинга, то он был впервые предложен Бодровым и Апельбаумом в 1967 г. [120]. Они исследовали кинетику реакции сухого риформинга метана на никелевом катализаторе и предложили на основании экспериментальных данных следующий механизм реакции (6-10):



где * - активный центр. Исходя из этого механизма CH_4 и CO_2 не вступают в прямую реакцию. Стадии адсорбции и крекинга CH_4 на активном центре с образованием соединений CH_2 являются скоростью определяющими реакции риформинга метана. Затем CO_2 преобразуется в H_2O посредством обратной реакции конверсии водяного газа. Наконец, H_2O и CH_2 реагируют с образованием

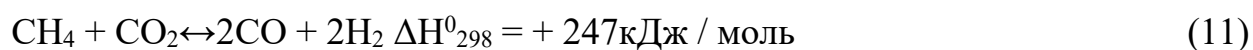
CO и H₂. Позднее были предложены и другие механизмы реакции сухого риформинга метана [121 -124].

Механизм реакции сухого риформинга метана в основном включает адсорбцию и диссоциацию CH₄ и CO₂ на поверхности катализатора [125]. Эти реакции могут осуществляться напрямую или через образование промежуточных соединений [126]. Santen и др. [127] полагают, что процесс крекинга метана не влечет за собой изменений структуры метана, а связан только с прохождением атомов Н через энергетический барьер. Сеуер и др. [126] изучали реакцию CH₄ на поверхности металлического Ni и предположили, что один из атомов Н в метане должен преодолеть энергетический барьер активации и перейти от тетраэдрической структуры к структуре треугольной пирамиды, для адсорбции и диссоциации. Тем не менее, нет количественной модели и единого мнения о механизме адсорбции и диссоциации CH₄ на поверхностях переходных металлов. Для адсорбции и диссоциации CO₂ на поверхности переходных металлов обычно считается, что процесс контролируется переносом электрона и требует образования предшественника аниона [128]. Segner и др. [129] провели адсорбцию CO₂ на поверхности Pt и показали, что вероятность адсорбции и десорбции CO₂ на поверхности Pt одинакова. Иными словами, на поверхности Pt не происходит диссоциации CO₂. Что касается механизма реакции сухого риформинга метана, многие учёные предложили аналогичные объяснения. Активный центр катализатора, носитель и другие компоненты играют очень важную роль в процессе сухого риформинга метана [130].

1.2.6 Термодинамическое исследование реакции сухого риформинга метана для получения синтез-газа

Хорошо известно, что сухой риформинг метана является обратимой реакцией с сильным эндотермическим эффектом, и может использоваться для хранения и передачи энергии [131, 132]. Сильно эндотермическая природа также требует, чтобы реакция сухого риформинга проходила при высокой температуре, что не только увеличивает стоимость оборудования и эксплуатационные расходы, но и вызывает спекание катализатора. Более серьезная проблема заключается в том, что в процессе сухого риформинга образуется большое количество углеродных отложений, что приводит к дезактивации катализатора и блокированию реактора с неподвижным слоем [84, 133-135].

Уравнение реакции сухого риформинга метана приведено ниже (уравнение 11-14)



$$\Delta G^\circ = 61770 - 67,32 T$$

Эта реакция является сильно эндотермической реакцией, и ее более предпочтительно проводить при низком давлении и высокой температуре. Обычно обратная реакция конверсии водяного газа неизбежно протекает с сухим риформингом метана. Реакция (11) описывает сухую конверсию метана. Молярное соотношение H_2/CO в синтез-газе, полученном в ходе всего процесса, равно 1, но одновременная обратная реакция конверсии водяного газа (12) приводит к тому, что молярное отношение H_2/CO в продукте становится ниже 1 [104, 105].



$$\Delta G^\circ = -8545 + 7,84 T$$

В условиях реакции сухого риформинга метана углеродные отложения часто образуются из-за реакции крекинга метана (13) и реакции диспропорционирования CO (14).



$$\Delta G^\circ = 21960 - 26,45 T$$



$$\Delta G^\circ = -39810 + 40,87 T$$

Wang и др. [136] использовали изменение стандартной свободной энергии для оценки минимальной температуры реакции сухого риформинга метана и его крекинга. Предполагается, что при $\Delta G^\circ = 0$ реакция сухого риформинга метана (11) и реакция крекинга метана (13) можно проводить при температуре выше $645^\circ C$ и $557^\circ C$ [136, 137], и когда температура выше, это не способствует реакции диспропорционирования CO (14) и реакции обратного перехода водяного газа (12) [145]. с. Когда соотношение CH_4 и CO_2 составляет 1:1, критическая температура осаждения углерода составляет $870^\circ C$, при давлении в 1 атмосферу, после увеличения давления реакции до 10 атмосфер критическая температура осаждения углерода повышается до $1030^\circ C$ [136]. Кроме того, отношение реакционных газов CH_4 к CO_2 также является важным фактором, влияющим на реакцию сухого риформинга. Когда CH_4 слишком много, кислорода недостаточно для производства синтез-газа, степень конверсии метана будет очень низкой, и метан будет чрезмерно разлагаться на поверхности металла. Отложения углерода и избыток CO_2 будут способствовать возникновению реакции (12) уменьшая образование H_2 . Кроме того, избыток CO_2 будет генерировать больше форм кислорода или гидроксильных групп на поверхности катализатора, что полезно

для удаления углеродных отложений [139, 140]. Хотя низкое реакционное давление, высокая температура и высокое отношение CO_2/CH_4 способствуют уменьшению углеродных отложений, для уменьшения размера реактора и снижения энергопотребления обычно более желательно работать при высоком давлении, низкой температуре и отношении CH_4 к CO_2 близко к 1 [133, 134]. В таких условиях невозможно избежать углеродистых отложений, поэтому поиск катализаторов с высокой активностью и высокой устойчивостью к углеродным отложениям является первоочередной задачей в этой области.

1.2.7 Дезактивация катализаторов сухого риформинга метана при получении синтез-газа

В условиях превращения биогаза в синтез-газ существует множество факторов, которые могут вызвать дезактивацию катализатора: отложение углерода, спекание металла, отравление катализатора, вызванное примесями в исходном газе (например, H_2S) и т. д. Среди многих факторов отложение углерода является наиболее важным. Обычно считается, что отложение углерода происходит в результате сложного химического процесса, который включает ряд основных этапов, как образование (осаждение) и газификацию (удаление) углеродных отложений с помощью различных средств. Когда скорость осаждения превышает скорость газификации, образуются отложения. Углерод и конечное отложение углерода определяются соответствующими скоростями реакций осаждения и удаления.

Trimm и другие учёные [141, 142] установили, что при крекинге метана на поверхности Ni образуется высокореакционная разновидность углерода C_α . Этот углерод C_α , вероятно, существует в форме атомов углерода. Некоторая часть C_α углерода далее гидрогенизируется, полимеризуется и рекомбинируется с образованием углерода C_β . Углерод C_β будет подвергаться дальнейшей газификации, но он также может обволакивать поверхность кристаллических зерен Ni или растворяться в Ni. Растворение углерода C_β в кристаллитах Ni имеет тенденцию к образованию хлопьевидного углерода, а присутствие которого разрушает структуру катализатора или блокирует реактор. Авторы рассчитали концентрацию углерода в решетке Ni. В процессе осаждения углерода могут образовываться промежуточные соединения карбида Ni_3C . При разложении карбидов образуются свободные атомы углерода, которые могут проходить через решетку Ni [143]. После периода индукции эти атомы углерода будут находиться в частицах металлического никеля. Слой графена, который формируется на границе раздела подложки может инкапсулировать частицы металлического никеля или вырасти в волокнистый углерод или углеродные нанотрубки [144]. В этом случае частицы металлического Ni расположены в верхней части волокнистого углерода, и поверхность частиц металлического Ni все еще может контактировать с реагентами. Таким образом, катализатор остается до тех пор,

пока углеродные отложения не приводят к блокировке реактора и катализатор полностью не дезактивируется. Trimm и др. [145-147] считают, что, когда углерод достигает насыщения в решетке Ni, диффузия углерода в решетке прекращается, и небольшие частицы металлического Ni с большей вероятностью достигают насыщения, тем самым препятствуя осаждению углерода [145]. Bengaard и др. [148] показали, что ядро углерода должно быть больше определенного критического размера, чтобы иметь возможность стабильно существовать, а поверхность или край ступеньки мелких металлических частиц Ni обычно слишком малы, так что углерод не может образовывать стабильное ядро, тем самым препятствуя осаждению углерода. Однако в настоящее время трудно определить критический размер осаждения углерода на частицах металлического Ni. Lercher и др. [149] полагают, что этот критический размер составляет 2 нм, и скорость осаждения углерода на частицах металлического Ni размером менее 2 нм будет значительно ниже. Большинство авторов считают, что критический размер должен быть больше и составлять примерно 7-10 нм [150-157].

1.2.8 Способы снижения отложений углерода и спекания катализатора

1. Уменьшение размеров частиц активного компонента. Исследования показали, что уменьшение размера частиц катализатора может снизить степень коксования и спекания. Согласно литературным данным, когда размер частиц Ni составляет менее 6 нм, вышеупомянутое образование кокса в значительной степени будет подавлено, и Ni с размером частиц около 3 нм в основном не будет образовывать углеродных отложений [157]. Wu и др. [158] нанесли биметаллический катализатор Ni-Cu на полые сферы SiC и получили частицы около 7 нм. Полученный катализатор обладал сильными противоспекающими и противокксовыми свойствами. Gould и др. использовали осаждение атомных слоев для приготовления Ni-Pt катализатора и при этом размер частиц полученного активного компонента был меньше 3 нм [158]. Катализатор проявил активность в реакции биогаза в синтез-газ. Во время процесса не происходило образования нитевидного углерода, поэтому получение частиц Ni меньшего размера помогает повысить каталитическую активность катализатора и его способность противостоять отложению углерода и спеканию.

2. Повышение кислотности и щелочности поверхности катализатора. Поскольку CO₂ является слабокислым газом, чем стабильнее поверхность катализатора, тем он более благоприятен для адсорбции и диссоциации CO₂ и осаждения углерода. Horiuchi и др. [160] добавили Na, K, Mg, Ca к Ni/Al₂O₃, так как щелочные и щелочно-земельные оксиды могут значительно уменьшить углеродистые отложения. Alipour и др. [161] добавили MgO, CaO и BaO к Ni/Al₂O₃ для изучения влияния щелочноземельных металлов на осаждение углерода при риформинге метана. Результаты показывали, что внесение этих добавок не только

увеличивает активность реакции, но и изменяет восстанавливаемость катализатора и уменьшает количество отложений углерода.

3. Повышение дисперсности активных компонентов. Катализаторы с высокодисперсными активными металлами более устойчивы к спеканию и могут ингибировать осаждение углерода [162]. Miguel и др. [163] вводили очень низкое количество Pt (0,5%) в Ni/Al₂O₃. Благородный металл может снизить температуру восстановления частиц никеля, помочь сформировать равномерно распределенные частицы никеля на поверхности и может эффективно ингибировать дезактивацию катализатора. Galvez и др. использовали нетрадиционные методы для синтеза Ni/SBA-15 с целью увеличения дисперсности, получения однородных активных компонентов, что способствует низкотемпературным каталитическим характеристикам сухого риформинга метана [164]. Kaydouh и др. использовали метод с двумя растворителями для приготовления катализатора Ni/SBA-15 для получения высокодисперсных и стабильных частиц никеля и ингибирования спекания и коксования Ni [165]. Ismagilov и др. [166] использовали кинетику сухого риформинга метана для изучения влияния легирования Pt на катализатор Ni/Al₂O₃, и показали, что присутствие Pt увеличивает восстанавливаемость и каталитические характеристики частиц Ni и способствует образованию металлических частиц для их равномерного распространения на носителе.

4. Добавление дополнительного окислителя к реакционному газу биогаза в синтез-газ. Термодинамические расчеты показывают, что добавление дополнительного O₂ к реакционному газу может значительно уменьшить углеродные отложения [167]. Добавление даже небольшого количества O₂ может значительно увеличить скорость преобразования CH₄ и уменьшить углеродные отложения [168]. Эта комбинация имеет дополнительные преимущества:

1) Экзотермическое частичное окисление и эндотермическое превращение биогаза в синтез-газ дополняют друг друга по теплоте реакции;

2) Изменяя компоненты реакционного газа, можно регулировать соотношение H₂/CO в продукте, чтобы сделать его более подходящим для синтеза Фишера-Тропша [169].

Кроме того, Garcia и др. [170] обнаружили, что добавление водяного пара к потоку газа CH₄/CO₂ также может способствовать окислению углеродных отложений.

5. Повышение стабильности активного компонента за счет улучшения взаимодействия между металлом и носителем. Взаимодействие между активными частицами и носителем является относительно сильным и катализатор на основе никеля может образовывать стабильную структуру, которая помогает предотвратить его деформацию во время реакции. Примерами таких структур являются шпинели [171-175], твердый раствор [176-180], структуры типа ядро-оболочка и т.д. Chen и др. [181] обнаружили, что образование шпинель NiAl₂O₄ во время процесса предварительного спекания может эффективно повысить

устойчивость катализатора к осаждению углерода, что может быть связано с содержанием NiAl_2O_4 . Никель труднее восстанавливать в алюминате, чем Ni в NiO, поэтому взаимодействие металла катализатора с носителем после активации является сильным, а дисперсность металлической фазы высока. Valderrama и др. [182] получили структуру твердого раствора $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, которая улучшает стабильность частиц металлического Ni и снижает скорость образования и осаждения углерода. Zhang и др. [183] получили катализатор Ni/SBA-15 с сильным взаимодействием с помощью метода перегонки аммиака. В процессе перегонки аммиака образуются частицы филлосиликата, которые не только значительно улучшают восстанавливающую способность катализатора, но и формируют меньшие реакционные частицы и увеличивают начальную скорость превращения реагента, при этом почти не наблюдается коксование. Hu и др. [184] использовали MgO в качестве носителя катализатора на основе Ni. Если NiO и MgO могут образовывать твердый раствор во время процесса прокаливания, то сильное взаимодействие металла с носителем может улучшить дисперсность Ni в восстановленном катализаторе, тем самым ингибируя спекание и осаждение углерода [103]. Li и др. [185] разработали структуру ядра-оболочки желтка Ni-yolk@Ni@SiO_2 катализатор, почти без образования углерода.

Исследования [186-187] показали, что катализаторы из сплава Ni-Co превосходят катализаторы на основе элементарных металлов Ni или Co с точки зрения каталитической активности и устойчивости к отложению углерода. Это в основном связано со следующими причинами:

- 1) Дисперсностью сплава Ni-Co выше;
- 2) Синергия между Ni и Co с образованием сплава.

Биметаллические катализаторы Ni-Fe также могут способствовать удалению углеродных отложений посредством окислительно-восстановительного цикла FeO/Fe, Fe в сплавах Ni-Fe может частично окисляться до FeO и обогащаться на поверхности металлических частицах, а FeO может реагировать с углеродными отложениями для удаления углеродных отложений [189, 190].

Эксплуатация и применение ископаемого топлива приводит к глобальному повышению температуры вследствие парникового эффекта. Два очень важных газа влияют на парниковый эффект - метан (CH_4) и диоксид углерода (CO_2) [191-193]. Смягчение парникового эффекта и эффективное использование этих двух газов является важной темой исследований [194-196]. Конверсия биогаза в синтез-газ использует эти два парниковых газа и производит синтез-газ (CO , H_2), который можно использовать в синтезе Фишера-Тропша в более ценных соединения, таких как дизельное масло, базовое смазочное масло, низшие парафины [197], а также реакция в топливных элементах для производства чистой энергии [198-201] (реакция 15).



Реакция (15) является сильно эндотермической с $\Delta H_T=247,4$ кДж/моль [201], требующей довольно высоких температур. Сухой риформинг метана может происходить по двухстадийному механизму, в котором водород образуется посредством дегидрирования метана с последующей газификацией промежуточного соединения C_xH_{1-x} с помощью CO_2 с образованием CO и водорода [202]. Кроме того, высокие температуры подавляют возможный побочный процесс, обратную реакцию конверсии водяного газа (реакция 16):



Реакция (16) характеризуется с более низкой энтальпией реакции 41,1 кДж/моль. Другие реакции, которые могут происходить во время сухого риформинга метана, - это крекинг метана (17) и реакция Будуара (18) [203] (реакция 17, 18):



Реакция (17) и (18) характеризуется с соответствующими значениями энтальпии, равными 74,9 кДж/моль и -172,4 кДж/моль соответственно [201]. Механизм реакции включает диссоциацию CH_4 на Ni , то есть активацию связи $C-H$, которая, как известно, является скоростью определяющей на Ni [204]. CO может образовываться либо путем прямой активации CO_2 , либо путем окисления CH^* и образования HCO^* , который, в свою очередь, распадается на H^* и CO^* [205].

Никель является одним из наиболее активных элементов для активации метана, основным недостатком которого является отложение углерода [206-208]. Известны работы [209-211] в которых рассматривается уменьшение отложений кокса на никеле. В последние годы было замечено, что добавление Co к благородным металлам [212] и Ni [213] может значительно улучшить активность и термическую стабильность катализаторов. Однако эффект систематического добавления второго металла к никелевому катализатору до сих пор полностью не выяснен. Катализаторы на основе никель-кобальта широко используются в сухом риформинге метана (биогаз в синтез-газ) из-за их высокой активности, селективности и низкой цены [212, 214, 215]. Было также показано [216], что биметаллический $Ni-Co$ катализатор проявляет более высокую активность, чем монометаллические аналоги. Кроме того, Takahabe и др. [217], обнаружили, что стабильность биметаллического катализатора $Ni-Co$ с оптимальным соотношением металлов была лучше, чем у монометаллического. Nagaoka и др. [218] показали, что добавление благородных металлов, таких как Ru , к

кобальтсодержащему катализатору может повысить стабильность катализатора, однако авторы [219, 220] считают, что активность монометаллического выше, чем биметаллического. Пока нет однозначного вывода о том, что является ли активность Ni-Co катализатора лучше, чем Ni или Co монометаллических катализаторов. Однако благородные металлы дороже переходных металлов и менее подходят для промышленного применения. Коксование биметаллического катализатора Ni-Co также наблюдалось San и др. [221], что приводит к дезактивации катализатора. В работе [221] синтез катализатора был очень удобным, быстрым и экономичным, поскольку не требовалось отдельной активации катализатора, и катализатор активировали *in situ* во время реакции, достигая наивысшей эффективности. Al-Fatesh и др. [213] активировали катализатор дважды при 800°C в атмосфере H₂, и наивысшая конверсия CH₄ и CO₂ составляла 71 и 78% соответственно на 2,5%Ni-2,5%Co/ZrO₂-Al₂O₃ при 700°C. Другие исследователи [196, 222-224] использовали аналогичные катализаторы или методы, сообщая о гораздо более низких уровнях конверсии. В данной работе Ni-Co катализаторы, нанесенные на θ -Al₂O₃ с различным содержанием Ni и Co были испытаны в процессе риформинга метана в реакторе непрерывного действия с неподвижным слоем. В литературе существует несколько статей о риформинге метана с использованием Ni/ γ -Al₂O₃ [202, 203, 221, 225-227]. Однако, на сегодняшний день в научной литературе отсутствуют данные об использовании θ -Al₂O₃ в качестве носителя катализатора для сухого риформинга метана. Несмотря на то, что θ -Al₂O₃ обычно имеет более низкую удельную поверхность по сравнению с γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ способствует более высокой восстанавливаемости Ni, чем на γ -Al₂O₃ [228].

Таким образом, рассмотрены способы получения синтез-газа и современное состояние исследований конверсии биогаза в синтез-газ. Значительное внимание в обзоре уделено активным и стабильным катализаторам на основе Ni и Co. К сожалению, в литературе отсутствуют данные об использовании Ni, Co и Ni-Co контактов в реакции УКМ метана в синтез-газ по непрямому маршруту обеспечивающих при определенных технологических режимах протекание реакций без побочных продуктов. Поэтому целью нашего исследования является разработка активных и термостабильных нанесенных монометаллических Ni и Co, а также биметаллических Ni-Co катализаторов, селективно ведущих процесс конверсии биогаза в синтез-газ по не прямой реакции.

2 Реагенты и физические методы исследования

2.1 Реактивы и газы

В таблице 1 - представлены реактивы, использованные в данной работе

Таблица 1, реактивы, использованные в работе

Реактивы	Производство	Степень чистоты
CH ₄	PTC cryogen	99.99%
CO ₂	Gasequip TM	99.99%
Ar	Sovmestnoe Predpriyatie Oksigen	99.993%
θ-Al ₂ O ₃	Sigma Aldrich	Высокая чистота
Ni(NO ₃)·6H ₂ O	Sigma Aldrich	97,0%
Co(NO ₃)·6H ₂ O	Fluka	98.0%
CO(CH ₂) ₂	Sigma Aldrich	99.5%
H ₂ O		100.0%

2.2 Методы приготовления монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co нанесенных катализаторов

2.2.1 Процесс приготовления катализатора методом пропитки

Катализаторы готовили методом пропитки на воздухе по влагоемкости [13] Al₂O₃ (размер частиц 3-4 мм) водными растворами, содержащими соответствующие количества солей. Сначала оксид алюминия сушили при 110°C. Нитраты солей Ni(NO₃)₂·6H₂O и Co(NO₃)₂·6H₂O были приготовлены с концентрацией металлов 0,15 г/мл, подтвержденной титрованием. Необходимое количество титрованного раствора Ni, Co или их смеси вводили в фарфоровую чашку с последующим добавлением дистиллированной воды, перемешиванием и введением в раствор требуемого количества высушенного материала носителя. Полученную суспензию катализатора перемешивали на воздухе и сушили при 250°C в течение 1 часа. После этого проводилось прокалывание при 500°C в течение 2 часов. Были приготовлены следующие катализаторы: 10%Ni/θ-Al₂O₃, 9%Ni-1%Co/θ-Al₂O₃, 7%Ni-3%Co/θ-Al₂O₃, 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃, 3%Ni-7%Co/θ-Al₂O₃, 1%Ni-9%Co/θ-Al₂O₃ и 10%Co/θ-Al₂O₃. Например, для приготовления бг 9%Ni-1%Co/θ-Al₂O₃ использовали 3,6 мл раствора Ni, 0,4 мл раствора, содержащего Co, и 5,4 г θ-Al₂O₃. Катализаторы были обозначены как xNi-yCo/θ-Al₂O₃, в которых, x и y соответствуют % Ni и Co.

2.2.2 Процесс приготовления катализатора методом СВС

Методом СВС были приготовлены серия монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов с изменением количества добавляемой мочевины и деионизированной воды. Используя в качестве примера

приготовление 50%Ni-50%Со катализатора, необходимо заранее подготовить стакан 250 мл и в него залить 5мл $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5мл $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, затем добавить соответствующее количество мочевины (10 г) и деионизированной воды (26 мл). После тщательного перемешивания смесь нагревалась до 80°C , затем стакан помещался в муфельную печь, предварительно нагретую до 500°C . Через несколько минут после полного горения жидкости стакан с катализатором помещали под вытяжной шкаф, после остывания при комнатной температуре катализатор измельчали в порошок и помещали в стеклянной бюкс.

2.3 Физико-химические методы исследования катализаторов

Мы использовали разные физико-химические методы: рентгенофлуоресцентный анализ, температурно-программируемое восстановление, температурно-программируемое окисление, десорбция CO_2 с программированием температуры, адсорбция азота, элементный анализ, просвечивающий электронный микроскоп, кислотность катализаторов.

2.3.1 Хроматограф и проточная каталитическая установка

Схема установка представлена на рисунке 6.

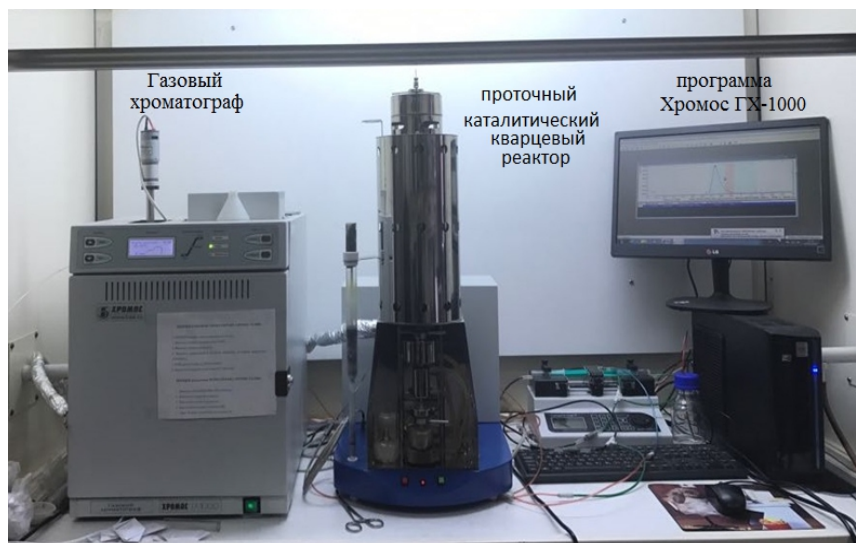


Рисунок 1 - Хроматограф и проточная каталитическая установка (ПКУ)

Анализ исходной смеси и продуктов реакции проводили с использованием хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000.1» (Россия) с программным обеспечением «Хроматэк Аналитик 2,5» на капиллярной колонке, заполненной фазой состава 20% гептадекана на диатомитовом носителе с детектором по теплопроводности, снабженного автоматическим газовым дозатором, подключенным непосредственно к установке по окислению метана в синтез-газ. Капиллярная колонка используется для анализа углеводородов O_2 , H_2 , N_2 , CH_4 ,

C_2H_6 , C_2H_4 , C_3-C_4 , CO_2 и CO . Скорость газа-носителя $Ar = 10$ мл/мин. Температура колонки – $40^\circ C$, температура испарителя – $260^\circ C$, температура детектора по теплопроводности – $200^\circ C$. Отбор проб проводился автоматически через 60 секунд после начала реакции.

Активность катализаторов в реакции УКМ определяли в проточной установке при атмосферном давлении в кварцевом реакторе с внутренним диаметром 19 мм и длиной 40 см. Помещали в среднем 2 мл катализатора между гранулами кварца в трубчатый кварцевый реактор.

2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА, PANalytical Empyrean в режиме Bragg-Brentano) использовали для определения фаз и размеров металлических частиц с использованием уравнения Шеррера (рисунок 2).



Рисунок 2 - Рентгенофлуоресцентный анализ

Падающий рентгеновский пучок коллимировался с помощью оптики параллельного пучка, состоящей из щели расходимости $1/4^\circ$, маски 10 мм, $0,04$ рад Соллера, зеркала Гебеля и щели антирассеяния 1° . На дифрагированной стороне использовались антирассеивающая щель 7,5 мм, датчик Soller $0,04$ рад и матрица детекторов PIXcel3D с 255×255 пикселей. Зеркало Гебеля монохроматизирует луч в линии $Cu-K_{\alpha 1}$ и $Cu-K_{\alpha 2}$, давая среднюю длину волны $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$. Образцы порошка измеряли на кремниевом держателе образца с нулевым фоном от $4,3^\circ$ до 100° с шагом $0,013^\circ$ и счетом в течение 60 с на шаг. Данные РФА были

подогнаны уточнением Ритвельда с использованием программного обеспечения MAUD. Физико-химические исследования проводились в Институте биомедицины и физической лаборатория Вихури университета г. Турку, Финляндия (Institute of Biomedicine and Wihuri Physical Laboratory).

2.3.3 Температурно-программируемое восстановление

Температурно-программируемое восстановление (рисунок 3) с использованием водорода (H_2 -ТПВ) было проведено с использованием аппарата Micromeritics AutoChem 2910 (USA).



Рисунок 3 - Температурно-программируемое восстановление

Для каждого анализа 110 мг образца предварительно обрабатывали сушкой при $110^{\circ}C$ в течение ночи, для H_2 -ТПВ при $120^{\circ}C$ в течение 60 минут с аргоном (30 мл/мин), в то время как скорость нагрева поддерживалась постоянной на уровне $5^{\circ}C/мин$. Образец охлаждали до температуры окружающей среды перед началом анализа. Для H_2 -ТПВ температуру образца повышали от температуры окружающей среды до $900^{\circ}C$ в автоматической печи при атмосферном давлении. Во время линейного изменения температуры смесь H_2/Ar с объемным отношением 5/95 протекала со скоростью 30 мл/мин, в то время как скорость нагрева поддерживалась постоянной на уровне $10^{\circ}C/мин$. Выходные газы контролировались детектором теплопроводности (TCD) для анализа потребления водорода и кислорода относительно температуры в H_2 -ТПВ. Анализ проводили в Лаборатории промышленной химии и инжиниринга химических реакции Университета Або Академи (г.Турку, Финляндия).

2.3.4 Температурно-программируемое окисление

Эксперименты по температурно-программируемому окислению (O_2 -ТПО) проводились с использованием аппарата Micromeritics AutoChem 2910 (рисунок 4).

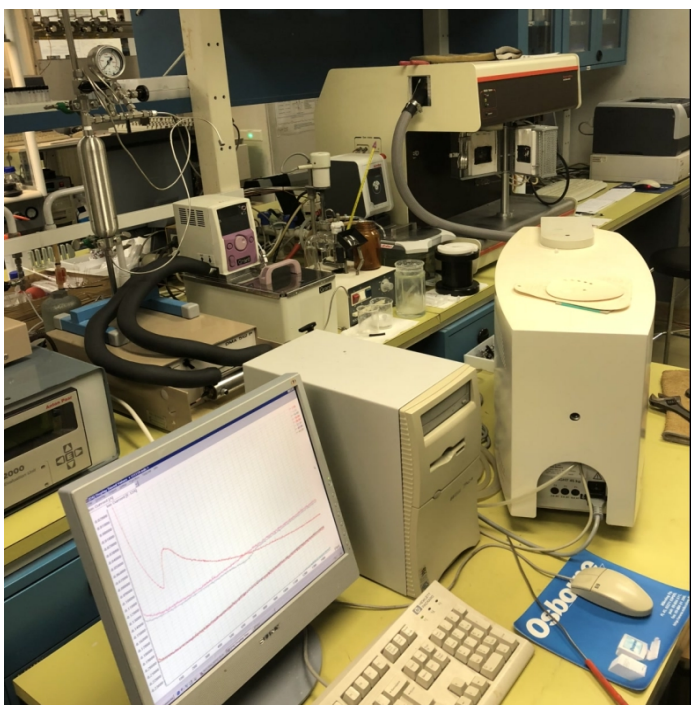


Рисунок 4 - Температурно-программируемое окисление

Для каждого анализа 110 мг образца предварительно обрабатывали сушкой при $110^{\circ}C$ в течение 12 часов, для H_2 -ТПВ при $120^{\circ}C$ в течение 60 мин с аргоном (30 мл/мин), для O_2 -ТПО при $100^{\circ}C$ в течение 60 мин с гелием (30мл/мин), в то время как скорость нагрева поддерживалась постоянной при $5^{\circ}C/мин$. Образцы охлаждали до температуры окружающей среды перед началом анализа. Для O_2 -ТПО температуру образца повышали от температуры окружающей среды до $900^{\circ}C$ в автоматической печи при атмосферном давлении. Во время линейного изменения температуры смесь H_2/He с объемным отношением 2,9/97,1 подавалась со скоростью 30 мл/мин, в то время как скорость нагрева поддерживалась постоянной на уровне $10^{\circ}C/мин$. Выходные газы контролировались детектором теплопроводности для анализа потребления водорода и кислорода по отношению к температуре в O_2 -ТПО.

2.3.5 Десорбция CO_2 с программированием температуры

Десорбцию CO_2 с программированием температуры изучали на аппарате Micromeritics Auto Chem 2910, для которого 100 мг свежего катализатора помещали в U-образную трубку. Катализатор сначала предварительно сушили, пропуская через него He (20мл/мин) и нагревая катализатор со скоростью $5^{\circ}C/мин$

до 120°C, выдерживая в течение 60 минут, а затем катализатор охлаждали до 25°C. CO₂ пропускали через слой катализатора со скоростью 20 мл/мин в течение 30 минут, после чего поток газа меняли на гелий, а физически адсорбированный CO₂ вымывали в течение 30 минут. Для температурной программы десорбции CO₂ повышали температуру от 25°C до 800°C со скоростью 10°C/мин. Количество десорбированного CO₂ определялось детектором ТС.

2.3.6 Адсорбция азота

Методы t-график, Барретта-Джойнер-Халенды (Barrett-Joyner-Halend, ВЈН) и теория функционала плотности (density functional theory, DFT) использовались для расчета удельной поверхности, площади внешней поверхности, объема пор и распределения пор по размерам соответственно. Физическую адсорбцию азота, выполненную с помощью Micromeritics 3Flex-3500 (USA), использовали для определения текстурных свойств мезопористых материалов. Образец дегазировали при 180°C в течение 12 часов во внешнем устройстве и при 180°C в течение 5 ч с линейной скоростью нагрева 10°C/мин в установке низкотемпературной адсорбции перед каждым измерением.

2.3.7 Элементный анализ

ThermoFisher Scientific Flash 2000 (Germany) – Combustion CHNS/O analyzer был использован для определения количества углерода, водорода, азота и серы в отработанных катализаторах.

2.3.8 Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп

Морфологию наноструктурированного углерода, нанесенного на поверхность катализатора, анализировали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1400 Plus (Japan). Изображения ТЭМ были записаны при ускоряющем напряжении 120 кВ. Перед анализом ультразвуковое диспергирование образцов катализатора проводили в этаноле при комнатной температуре. Несколько капель образца катализатора, содержащего суспензию, помещали на медную сетку с углеродным покрытием. Медная сетка была затем использована для визуализации для каждого образца. Физико-химические исследования проводились в Лаборатории промышленной химии Университета Або Академи (г. Турку, Финляндия).

2.3.9 Кислотность катализаторов

Кислотность катализатора в виде пластин определяли адсорбцией-десорбцией пиридина (> 99,5% a.r.) с использованием ATI Mattson FTIR (USA).

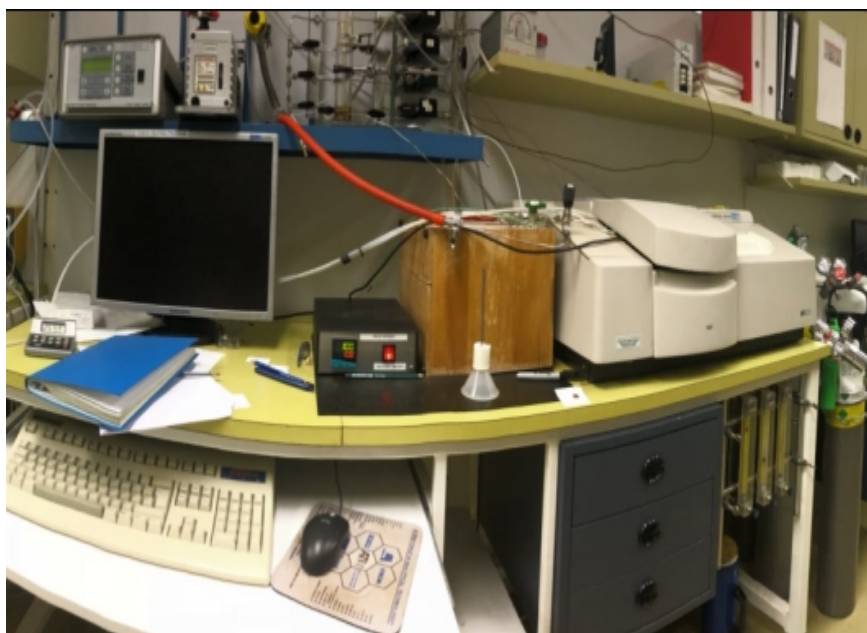


Рисунок 5 - ATI Mattson FTIR

Гранулы предварительно сушили при 450°C в течение 1 часа, после чего пиридин адсорбировали при 100°C в течение 1 часа. После этого пиридин десорбировали при 250°C , 350°C и 450°C для измерения количества слабых, средних и сильных кислотных центров соответственно. Все спектры были записаны при 100°C с использованием спектрального разрешения 2 см^{-1} . Использовали поглощение при 1545 см^{-1} и 1450 см^{-1} для количественного определения участков кислот Бренстеда и Льюиса, соответственно. Для количественной оценки использовались молярные коэффициенты экстинкции опубликованные Эмисом. Физико-химические исследования проводились в Лаборатории промышленной химии Университета Або Академи г. Турку, Финляндия.

2.3.10 Определение ошибки результатов измерений

Экспериментальная погрешность составляет 3% - 5%.

2.4 Оценка активности реакции конверсии биогаза в синтез-газ

2.4.1 Реактор конверсии биогаза в синтез-газ

Установка для оценки активности катализатора показана на рисунке 6 Катализаторы испытывали в реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении. Реактор был изготовлен из термостойкого кварцевого стекла с внутренним диаметром 10 мм и длиной 40 см. Катализатор (2 мл) был упакован в кварцевую вату в середине реактора.

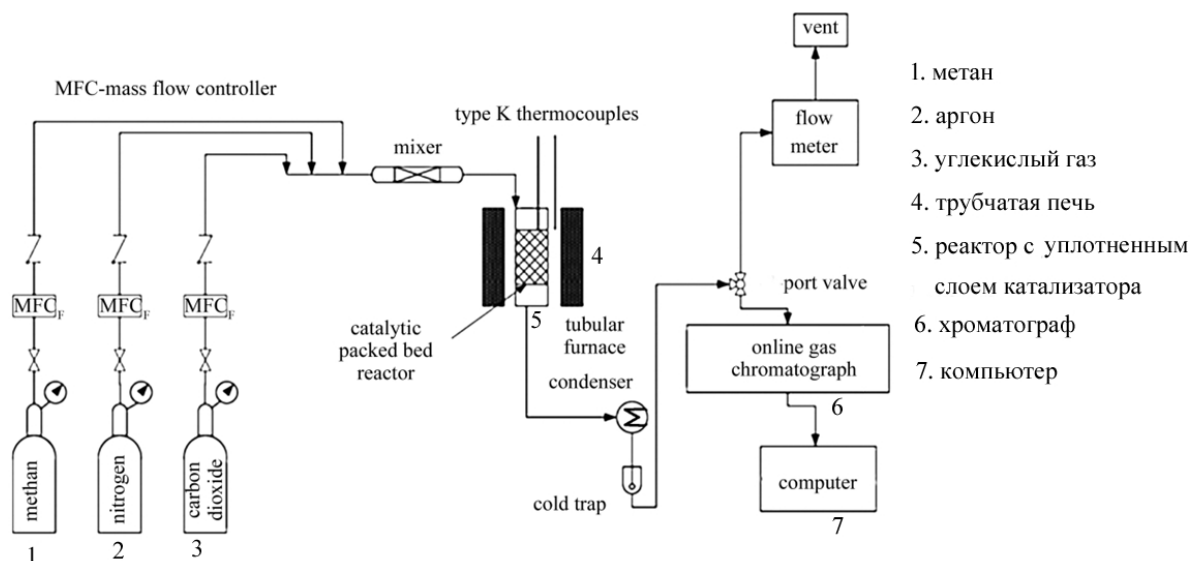


Рисунок 6 - Принципиальная схема установки

2.4.2 Формулы анализа реагентов и продуктов реакции

Следующие уравнения использовались для вычисления конверсии (уравнения 19, 20):

$$X_{\text{CH}_4} = ([\text{CH}_{4\text{исх}}] - [\text{CH}_{4\text{вых}}]) / [\text{CH}_{4\text{исх}}] \times 100\% \quad (19)$$

$$X_{\text{CO}_2} = ([\text{CO}_{2\text{исх}}] - [\text{CO}_{2\text{вых}}]) / [\text{CO}_{2\text{исх}}] \times 100\% \quad (20)$$

Следующие уравнения использовались для вычисления селективности (уравнения 21, 22):

$$S_{\text{CO}} = [\text{CO}_{\text{вых}}] / ([\text{CH}_{4\text{исх}} + \text{CO}_{2\text{исх}} - \text{CH}_{4\text{вых}} - \text{CO}_{2\text{вых}}]) \times 100\% \quad (21)$$

$$S_{\text{H}_2} = [\text{H}_{2\text{вых}}] / 2 / ([\text{CH}_{4\text{исх}}] - [\text{CH}_{4\text{вых}}]) \times 100\% \quad (22)$$

Следующие уравнения использовались для вычисления выхода продуктов (уравнения 23, 24)

$$Y_{\text{CO}} = [\text{CO}_{\text{вых}}] / ([\text{CO}_{2\text{исх}}] + [\text{CH}_{4\text{исх}}]) \times 100\% \quad (25)$$

$$Y_{\text{H}_2} = [\text{H}_{2\text{вых}}] / (2 \times [\text{CH}_{4\text{исх}}]) \times 100\% \quad (26)$$

3 Исследование активности разработанных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов в превращении биогаза в синтез-газ

3.1 Характеристика нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

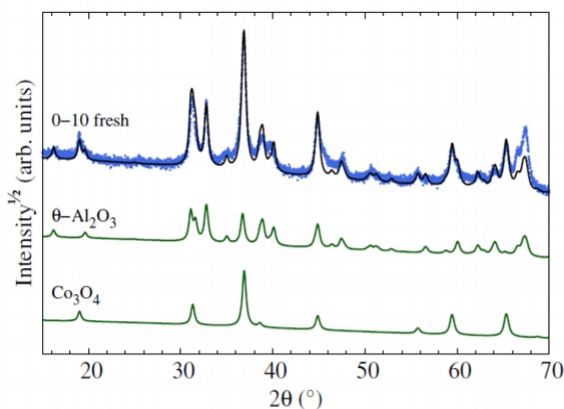
3.1.1 РФА анализ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

Дифрактограммы свежих 10%Ni/ θ -Al₂O₃, 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃, 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализаторов, приготовленных методом пропитки показаны на рисунке 7. Основной фазой во всех катализаторах является θ -фаза оксида алюминия. В катализаторах с преобладающим содержанием Ni наблюдалось небольшое количество α -Al₂O₃, которое увеличивалось в отработанном катализаторе. Поскольку при прокаливании катализатора температура достигла минимум 500°C, этого достаточно для образования небольшого количества α -Al₂O₃. Кроме того, в отработанных катализаторах, содержащих 5-10% Ni, был обнаружен графит.

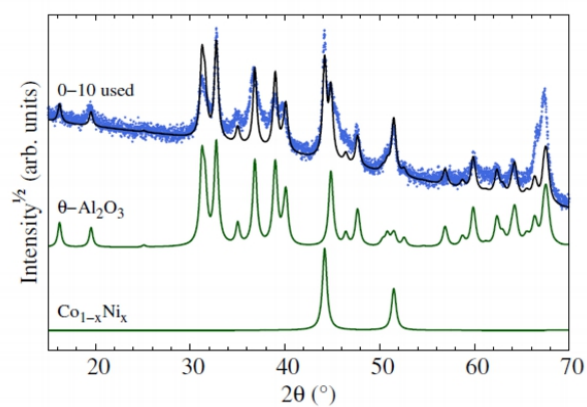
Пики РФА в шпинели Co₃O₄ перекрываются с пиками θ -Al₂O₃ [229]. Кроме того, диаграмма РФА для NiAl₂O₄ близка к таковой для Co₃O₄. Количество Co и Ni в шпинели, рассчитанное на основе таблицы 2 превышало их номинальную загрузку. Однако следует отметить, что пик на отметке 20° можно отнести и к другим структурам, таким как (Co_{0.87}Al_{0.13}), ((Al_{0.60}Co_{0.40})₂O₄) [230]. В этом случае скорректированные количества Co и Ni соответствуют их номинальной загрузке. В свежих катализаторах Co и Ni присутствуют в форме Co₃O₄, NiO [231] и в виде Co_{3-x}Ni_xO₄ и Ni_{1-x}Co_xO, в то время как в отработанном катализаторе также присутствует металлическая фаза гранецентрированной кубической формы (таблица 2) [232, 233]. Структура шпинели присутствует во всех других образцах, но не в 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Ni/ θ -Al₂O₃, поскольку только Ni не может образовывать структуру шпинели, а в катализаторах, богатых Ni, количество Co недостаточно для стабилизации структуры шпинели. Из-за сосуществования Co²⁺ и Co³⁺ образование структуры шпинели является предпочтительным для оксида кобальта.

Размеры элементарных ячеек фаз θ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃ согласуются с соответствующими литературными данными [234-236]. Размер кристаллов частиц определяли по ширине отдельных пиков с использованием формулы Шеррера. Выбранные пики: (20⁻² / 002), (200), (440), (200) и (002) для θ -Al₂O₃, Ni_{1-x}Co_xO, Co_{3-x}Ni_xO₄, fcc-Co_{1-x}Ni_x и графита соответственно. Большие размеры кристаллических частиц структуры шпинели наблюдались в свежих 10%Co/ θ -Al₂O₃, 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Ni/ θ -Al₂O₃ (таблица 2) катализаторах. Размер частиц гранецентрированного кубического металла в отработанных катализаторах уменьшался с увеличением содержания никеля, скорее всего, из-за более легкого восстановления никеля по сравнению с кобальтом [237]. Кроме того, самые маленькие частицы Co_{3-x}Ni_xO₄ были обнаружены в 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃, который

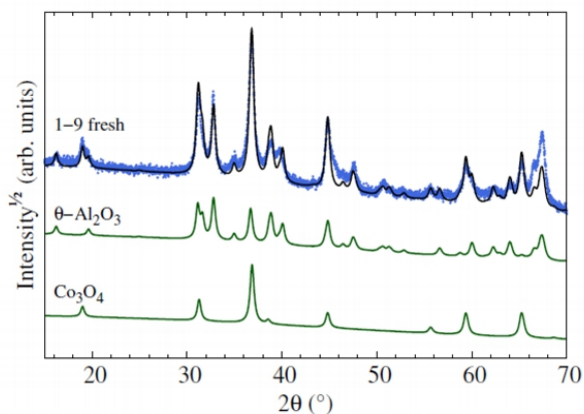
показал такое же количество θ - Al_2O_3 , что и $10\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (таблица 2). С другой стороны, для $10\%\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с большим количеством для $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ был обнаружен примерно такой же размер частиц оксида металла, как и для $10\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, что указывает на то, что количество $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ не оказывает какого-либо существенного влияния на размер частиц оксида металла. Отработанные катализаторы с содержанием никеля 5-10% дополнительно содержали кристаллический графит размером 4-6 нм. Размеры кристаллов $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ были одинаковыми для разных катализаторов, немного уменьшаясь для отработанных катализаторов.



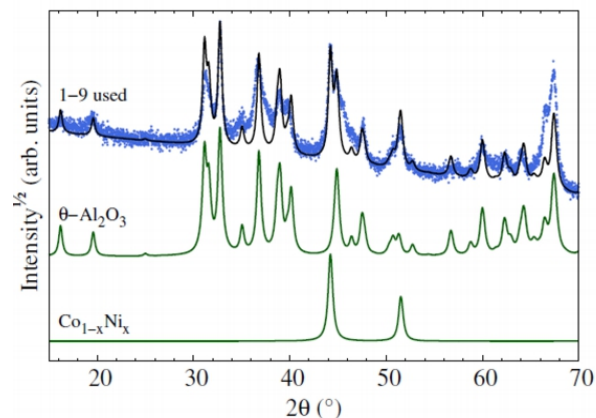
a)



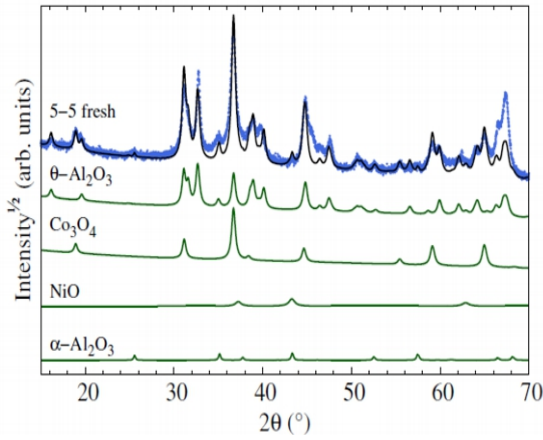
б)



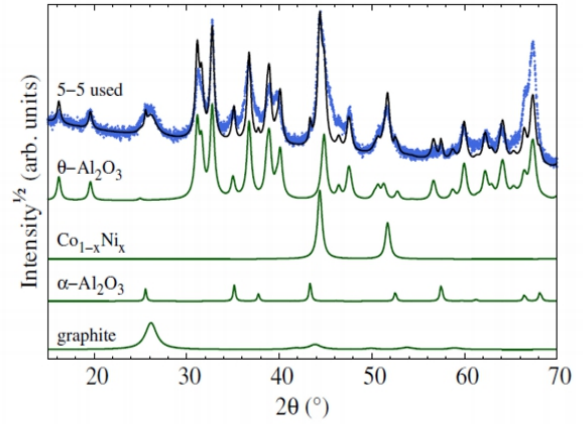
в)



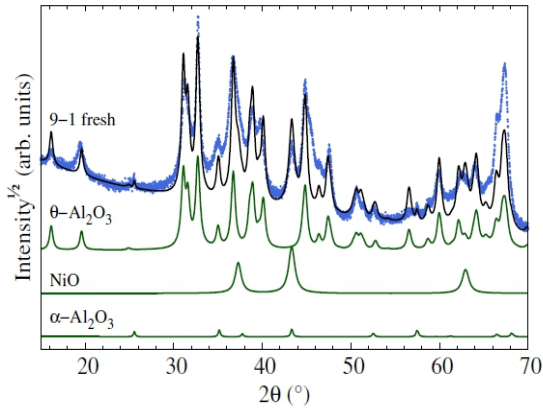
г)



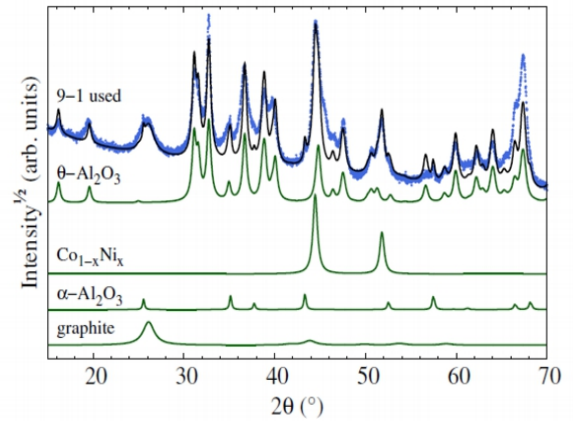
д)



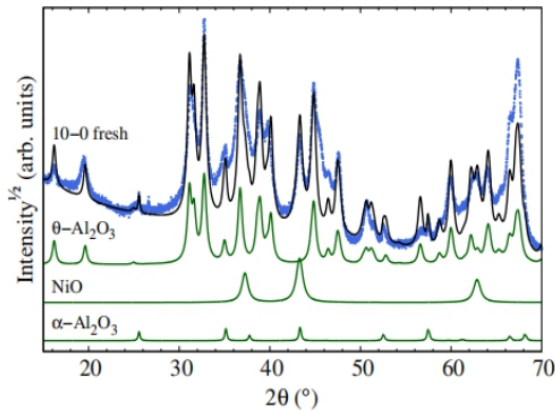
е)



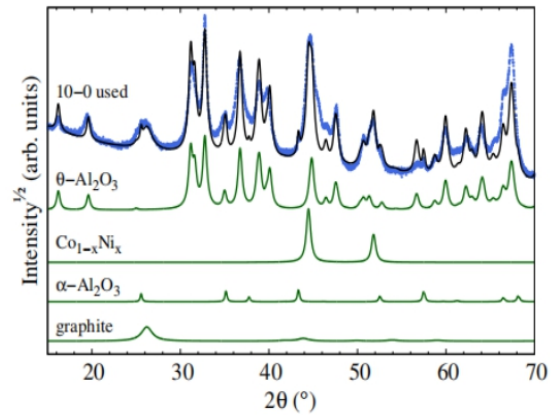
ж)



з)



и)



к)

Рисунок 7 - Картины рентгеновской дифракции а) свежего 10%Co/ θ - Al_2O_3 и б) отработанного, в) свежего 1%Ni-9%Co/ θ - Al_2O_3 и г) отработанного, д) свежего 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 и е) отработанного, ж) 9%Ni-1%Co/ θ - Al_2O_3 свежего и з) отработанного, и) свежего 10%Ni/ θ - Al_2O_3 и к) отработанного. Черная (первая)

линия показывает уточнение данных по Ритвельду. Значения по оси ординат представляют собой квадратные корни из интенсивностей

Таблица 2 - Результаты РФА и ПЭМ (в скобках указаны отработанные катализаторы)

№	Катализатор	Массовая доля фаз, %						РФА Размер кристалла, нм			ПЭМ Размер кристалла, нм
		θ - Al ₂ O ₃	α - Al ₂ O ₃	Co _{3-x} Ni _x O ₄	Ni _{1-x} Co _x O	Co _{1-x} Ni _x	C	D _{Co3-xNi_xO₄}	D _{Ni_{1-x}Co_xO}	D _{Co1-xNi_x}	
1	10%Co/ θ -Al ₂ O ₃	79.7	<1	20.3	<1	<1	<1 (<1)	18	n.d.	(20)	14 (17)
2	1%Ni-9%Co/ θ -Al ₂ O ₃	80.6	<1	19.2	<1	<1	<1 (<1)	16	n.d.	(18)	39 (28)
3	5%Ni-5%Co/ θ -Al ₂ O ₃	80.0	2.1	16.5	1.2	<1	<1 (10.4)	13	a	(14)	22 (17)
4	9%Ni-1%Co/ θ -Al ₂ O ₃	91.3	1.6	<1	7.1	<1	<1 (12.6)	a	17	(13)	21 (17)
5	10%Ni/ θ -Al ₂ O ₃	90.3	2.9	<1	6.8	<1	<1 (8.5)	a	16	(12)	17 (16)

^a ниже предела обнаружения

3.1.2 Результаты исследований текстурных свойств, нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

Удельная поверхность, объем пор и площадь микропор для свежих и отработанных катализаторов Ni/ θ -Al₂O₃, Co/ θ -Al₂O₃ и Ni-Co/ θ -Al₂O₃ приведены на рисунках 8 и 9 и в таблице 3. Определено, что разработанные катализаторы имеют только мезопоры. Для отработанных катализаторов 10%Co/ θ -Al₂O₃ и 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ было определено несколько повышенное увеличение поверхности и площади микропор (рисунок 8а), в то время как площадь поверхности свежего и отработанного 10%Ni/ θ -Al₂O₃ осталась прежней. Кроме того, для отработанного 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ наблюдалось незначительное увеличение удельной поверхности по сравнению со свежим. Распределение пор отработанных катализаторов по размеру показывает сдвиг от более крупных пор к более мелким по сравнению со свежими (рисунок 9). Это указывает на закупоривание более крупных пор во время реакции. Удельная поверхность 10%Ni/ θ -Al₂O₃, указанная в

[238], довольно хорошо коррелирует с текущими данными. Обычно площадь поверхности θ - Al_2O_3 также ниже, чем у γ - Al_2O_3 [238].

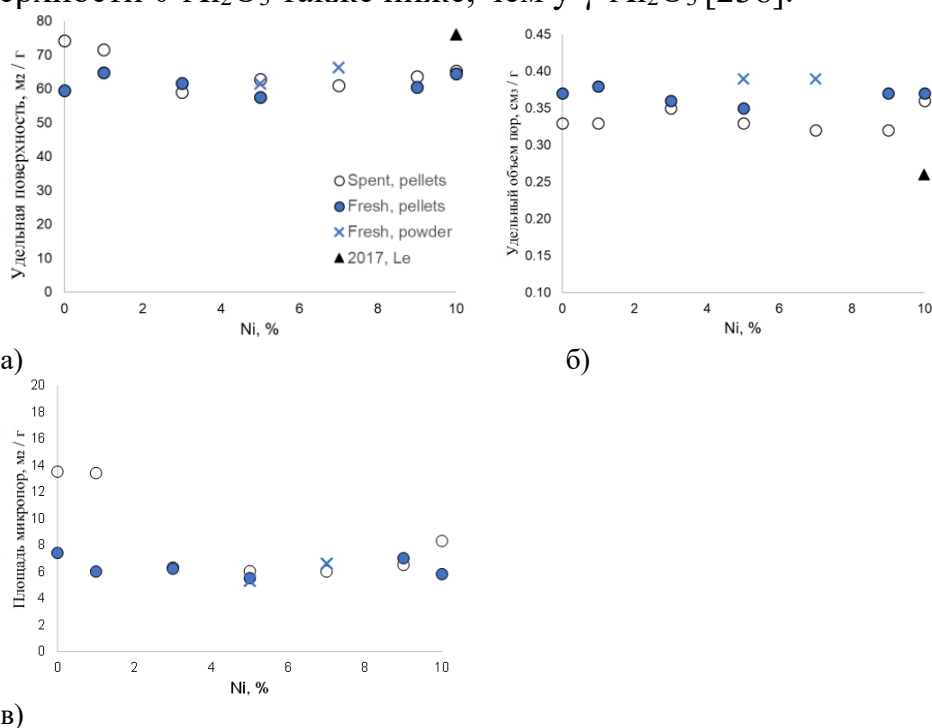
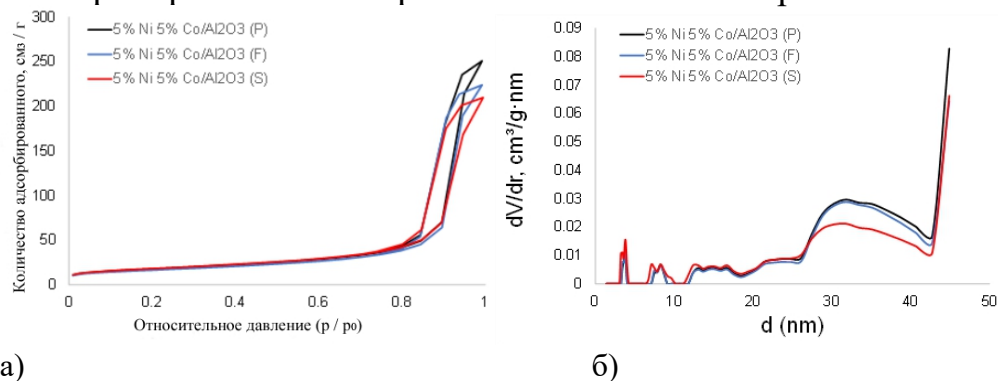


Рисунок 8 - а) Удельная поверхность по БЭТ, б) удельный объем пор и в) объем микропор свежего и отработанного катализаторов 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3



Обозначения: P - свежий порошок (черный), F - свежий катализатор (синий), S - отработанный катализатор (красный)

Рисунок 9 - а) Изотермы адсорбции, б) распределение пор по размерам

Известно, что при незначительном количестве осажденного углерода, частицы углерода прилипают к поверхности пор, что может увеличивать относительную площадь поверхности катализатора. При большом количестве углерода он прилипает к поверхности пор, что приводит к уменьшению относительной площади поверхности катализатора (таблица 3). В нашем случае,

когда содержание Со высокое, относительная площадь поверхности отработанного катализатора больше, чем у свежего катализатора, поскольку Со оказывает эффект сопротивления отложению углерода, а при уменьшении содержания Со и увеличении содержания Ni по сравнению со свежим катализатором, количество углерода, осажденного на отработанном катализаторе относительно больше, что приводит к уменьшению относительной площади поверхности катализатора, что хорошо согласуется с удельной площадью, измеренной с помощью ВЕТ и площади внешней поверхности, измеренной с помощью t-plot.

Таблица 3 - Текстульные свойства нанесенных монометаллических Ni, Со и биметаллических Ni-Со катализаторов

Катализатор в форме гранул	A*	V _p **	d _p	A _{ex} ***	A _μ ***
	м ² /г	см ³ /г	нм	м ² /г	м ² /г
5% Ni-5%Со/θ-Al ₂ O ₃ (P)	61	0.39	17.3	56	5
7% Ni-3%Со/θ-Al ₂ O ₃ (P)	66	0.39	18.0	60	7
10% Со/θ-Al ₂ O ₃ (F)	60	0.37	17.1	52	7
1% Ni-9%Со/θ-Al ₂ O ₃ (F)	61	0.37	16.9	54	7
3% Ni-7%Со/θ-Al ₂ O ₃ (F)	62	0.36	16.0	55	6
5% Ni-5%Со/θ-Al ₂ O ₃ (F)	57	0.35	16.0	52	6
9% Ni-1%Со/θ-Al ₂ O ₃ (F)	65	0.38	16.5	59	6
10% Ni/θ-Al ₂ O ₃ (F)	64	0.37	16.2	59	6
10% Ni/θ-Al ₂ O ₃ [228]	76	0.26	14.0	-	-
10% Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	74	0.33	16.5	61	14
1% Ni-9%Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	72	0.33	16.5	58	13
3% Ni-7%Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	59	0.35	17.1	53	6
5% Ni-5%Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	63	0.33	16.2	57	6
7% Ni-3%Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	61	0.32	16.2	55	6
9% Ni-1%Со/θ-Al ₂ O ₃ (S)	64	0.32	16.1	57	7
10% Ni/θ-Al ₂ O ₃ (S)	65	0.36	16.2	57	8

P - свежий порошок, F - свежий катализатор, S - отработанный катализатор, A - удельная поверхность (метод БЭТ), V_p - удельный объем пор, d_p - средний диаметр пор (метод десорбции ВЛН), A_{ex} - площадь внешней поверхности, A_μ - площадь микропор. * определена методом БЭТ, ** определена методом ВЛН, *** определена методом t-plot

Объем пор, измеренный ВЖН, показывает, что относительный объем отработанного катализатора уменьшается по сравнению с объемом свежего катализатора, что связано с прилипанием углерода к порам катализатора.

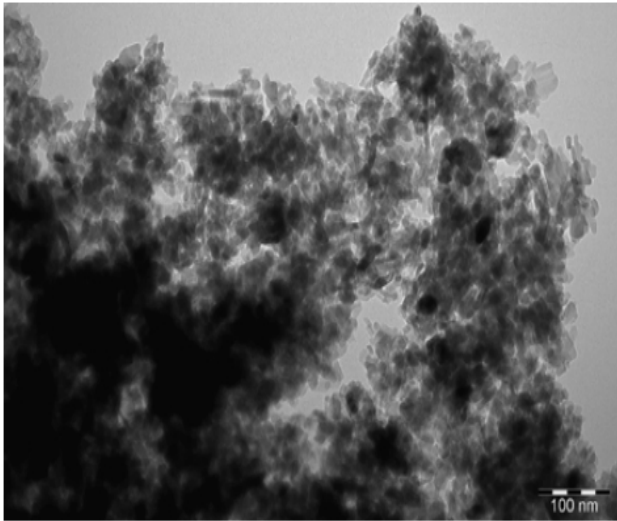
Диаметр пор, измеренный ВЖН, показывает, что диаметр пор отработанного катализатора уменьшается по сравнению с диаметром пор свежего катализатора, что связано с прилипанием углерода к порам катализатора. Однако 10%Ni катализатор имеет относительно небольшие изменения, что также доказывает, что модифицированный катализатор будет относительно стабильным.

Область микропоры, измеренная с данным t-rot, показывает, что площадь пор отработанного катализатора относительно больше, чем площадь свежего катализатора. Это связано с образованием углерода, который приводит к уменьшению некоторых мезопор и образованию небольших пор.

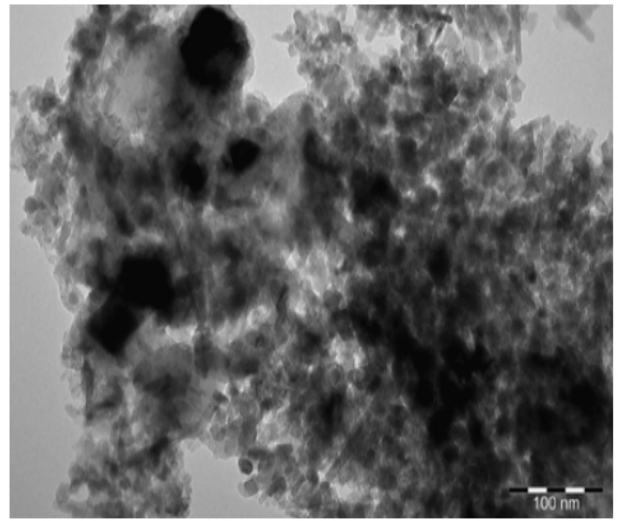
Из сравнения литературных с полученными нами данными, можно сделать вывод, что наш катализатор имеет относительно небольшую площадь пор, большой объем пор и большой диаметр пор, т.е. катализатор имеет относительно большие поры, что позволяет объяснить относительную стабильность 10%Ni катализатора.

3.1.3 Результаты исследований ПЭМ нанесенных Ni, Co и Ni-Co катализаторов

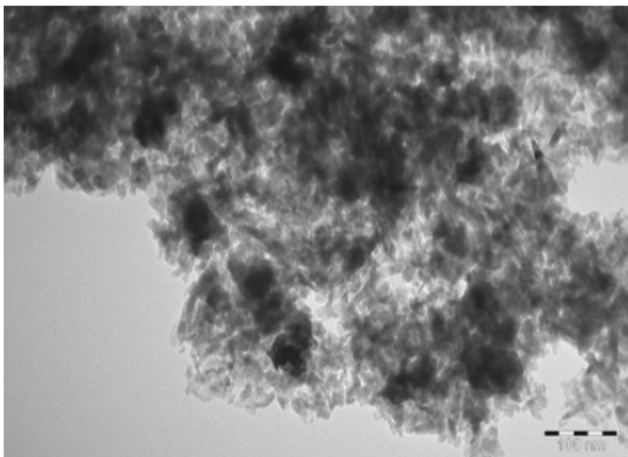
Установлено, что ПЭМ-изображения отработанных катализаторов 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ и 7%Ni-3%Co/ θ -Al₂O₃ после работы показывают образование углеродных нанотрубок диаметром от 10 до 30 нм (рисунок 9). Кроме того, можно наблюдать неравномерное распределение различных элементов. Как правило, одной из причин дезактивации катализатора может быть отложение углерода в порах катализатора [239, 240]. Никель-кобальтовые катализаторы, нанесенные на θ -Al₂O₃ имеют большие поры (16-18 нм) (таблица 3), что способствует их стабильности. Из изображений ПЭМ можно видеть, что частицы оксида металла находились в диапазоне 10-25 нм без большой разницы между свежим и отработанным катализаторами. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами РФА. Образование углеродных нанотрубок в текущем случае риформинга метана соответствует данным полученных в работе [241], где сообщалось, что графитовые углеродные нитевидные кристаллы могут образовываться в условиях сухого метана при 700-850°C на никелевом катализаторе. В работе [241] также сообщалось, что вискеры углерода графита имеют такой же диаметр, как и металлические кристаллы. Кроме того, особенно крекинг метана является одной из причин образования кокса над Ni/ γ -Al₂O₃ [242]. Коксование биметаллического 5%Ni-10%Co/ γ -Al₂O₃ также наблюдалось во время сухого риформинга метана при 700°C [243].



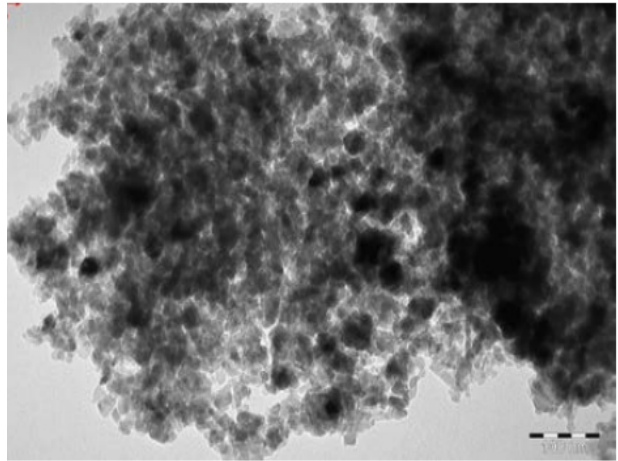
a)



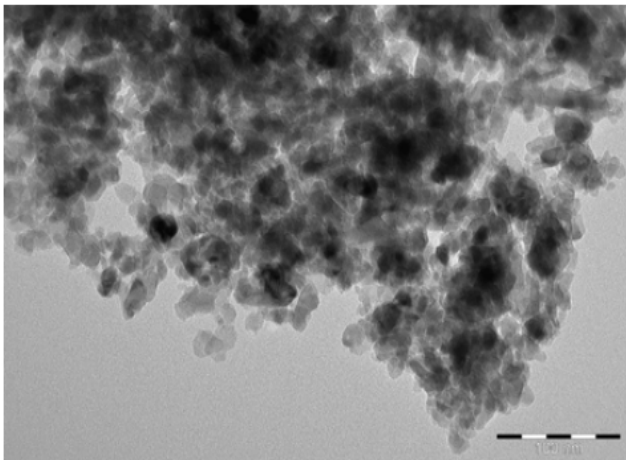
б)



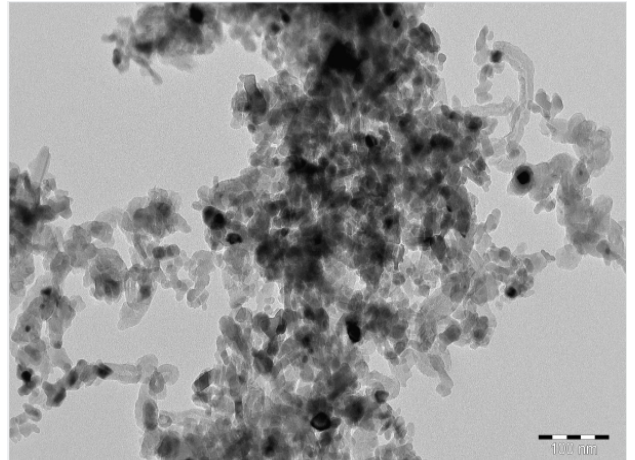
в)



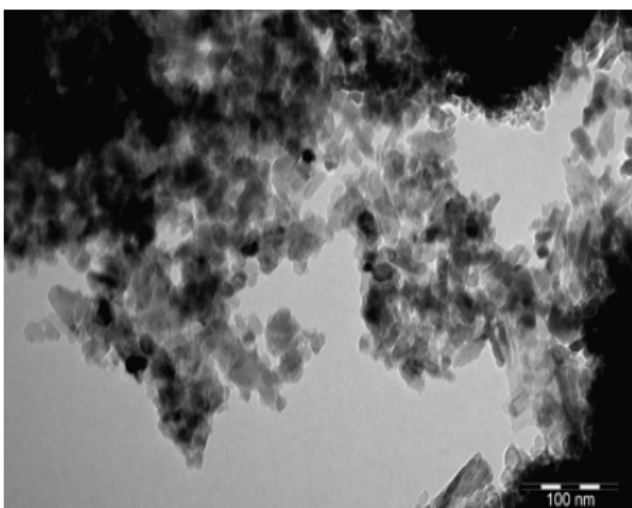
г)



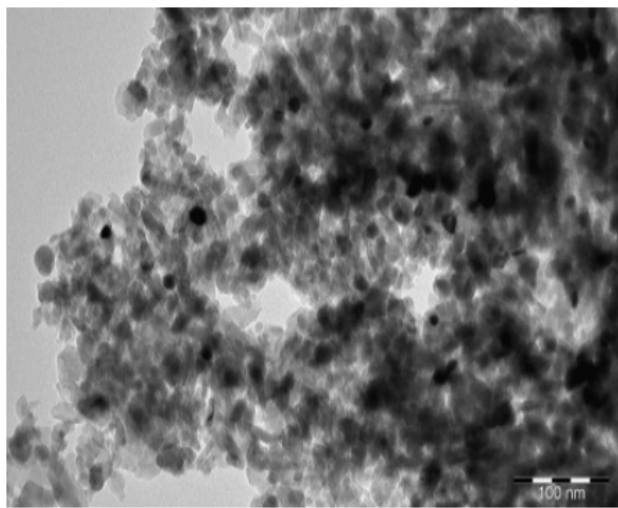
д)



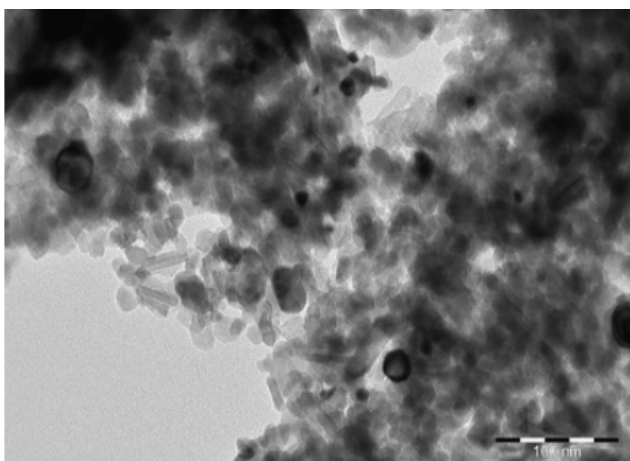
е)



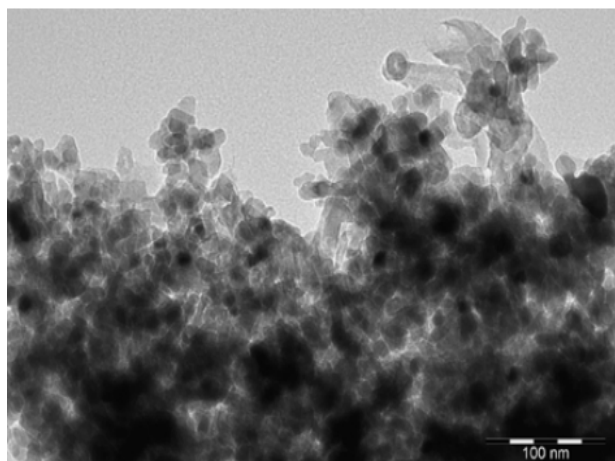
ж)



з)



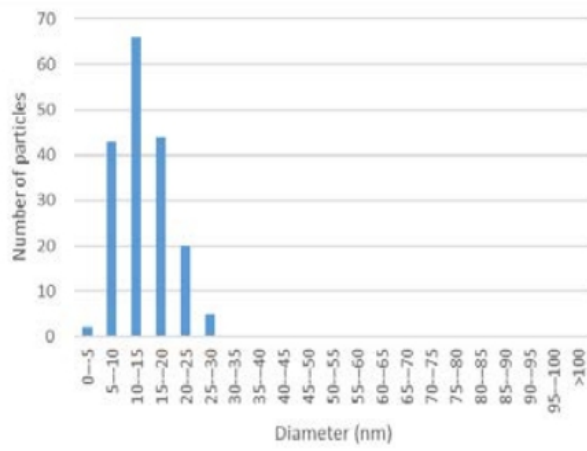
и)



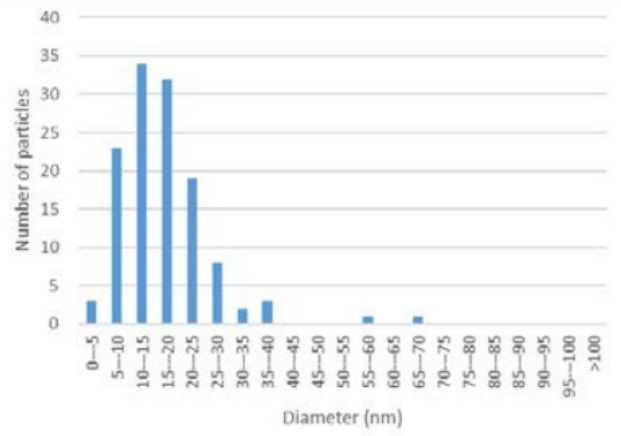
к)

Рисунок 10 - ПЭМ-изображения а) свежего и б) отработанного 10%Co/ θ -Al₂O₃, в) свежего и г) отработанного 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃, д) свежего и е) отработанного 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃, ж) свежего и, з) отработанного 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ и и) свежий и к) отработанного 10%Ni/ θ -Al₂O₃

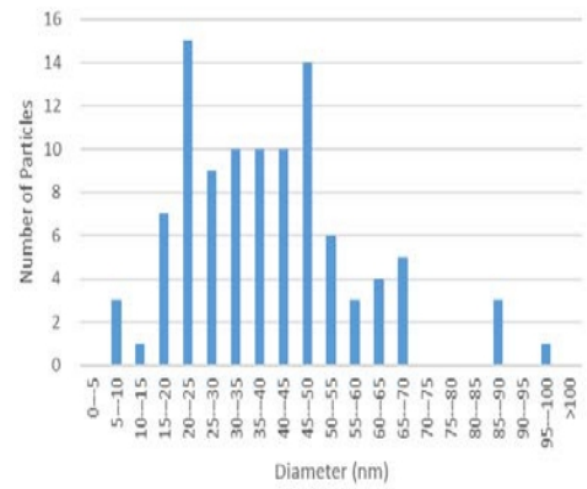
ПЭМ-изображения свежих и отработанных моно- и биметаллических катализаторов (рисунок 10) и соответствующие средние размеры (10-25 нм) металлических (оксидных) частиц показаны на рисунке 11. Для монометаллического 10%Ni/ θ -Al₂O₃ размер металлических частиц уменьшился в ходе реакции (от 10-25 нм до 5-20 нм). Из распределения частиц по размерам, определенного из изображений ПЭМ (рисунок 11), видно, что в большинстве случаев частицы оксида металла были меньше в отработанных катализаторах. Эти результаты хорошо коррелируют с результатами РФА.



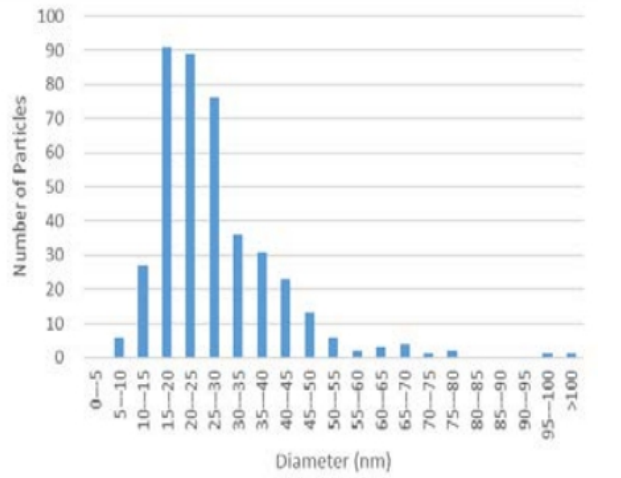
a)



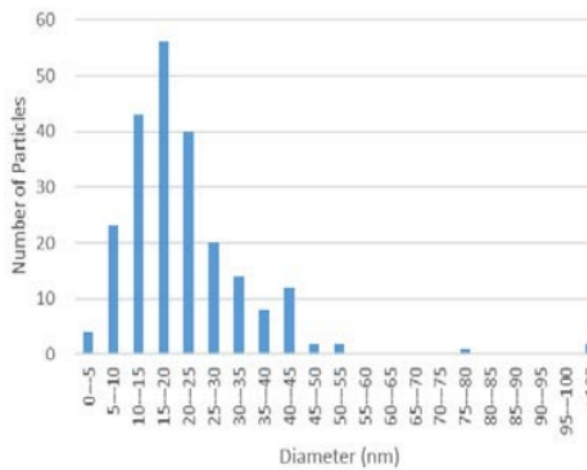
б)



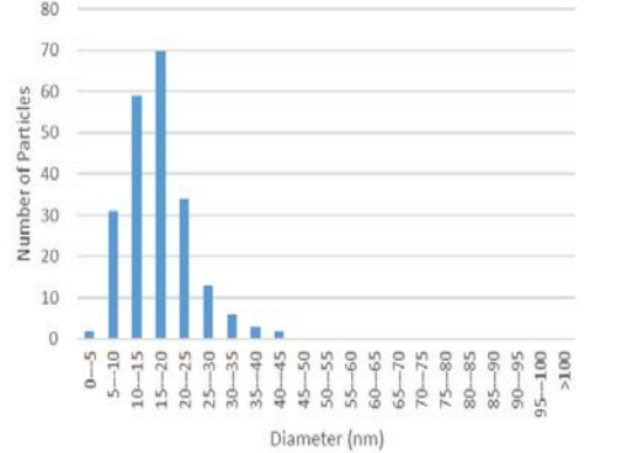
B)



г)



Д)



e)

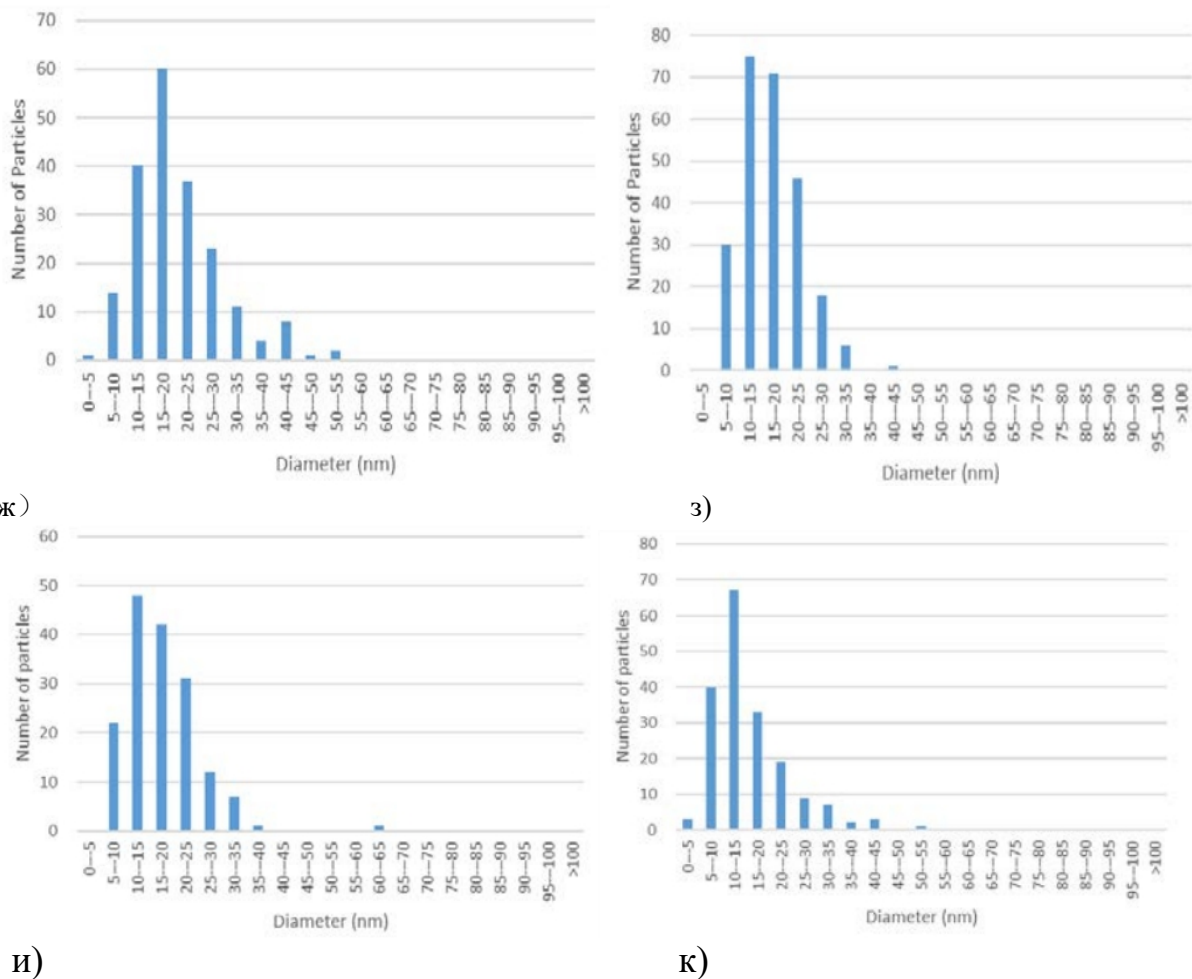
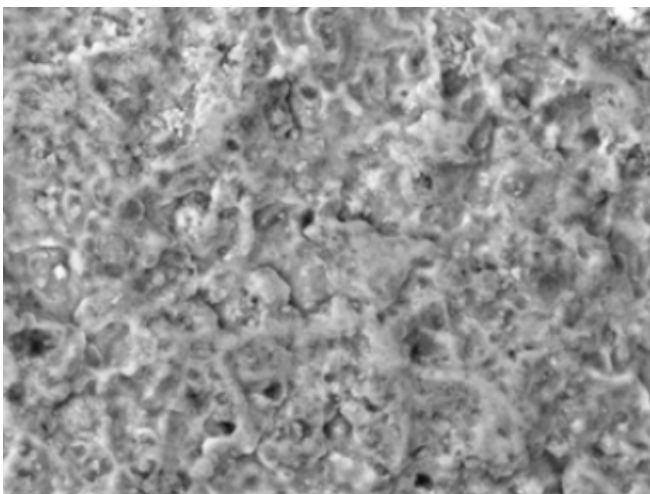


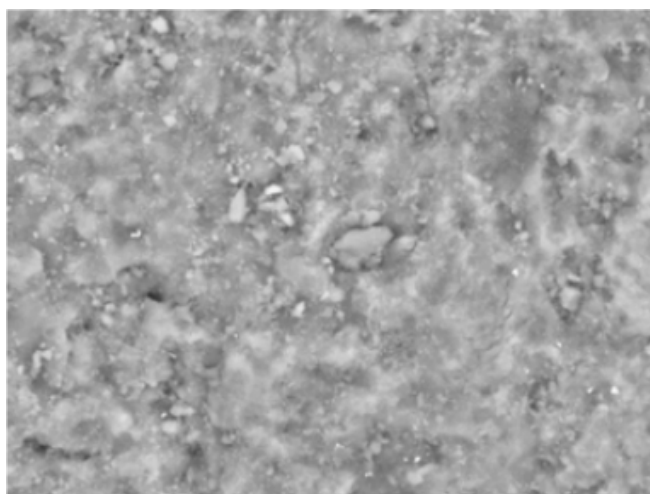
Рисунок 11 - Распределение частиц по размерам, рассчитанное на основе результатов ПЭМ а) 10%Co/ θ -Al₂O₃ (свеж.), б) 10%Co/ θ -Al₂O₃ (отраб.), в) 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ (свеж.), и г) 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ (отраб.), д) 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ (свеж.), и е) 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ (отраб.), ж) 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ (свеж.), з) 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ (отраб.), и) 10%Ni/ θ -Al₂O₃ (свеж.), и к) 10%Ni/ θ -Al₂O₃ (отраб.)

3.1.4 Результаты исследований СЭМ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

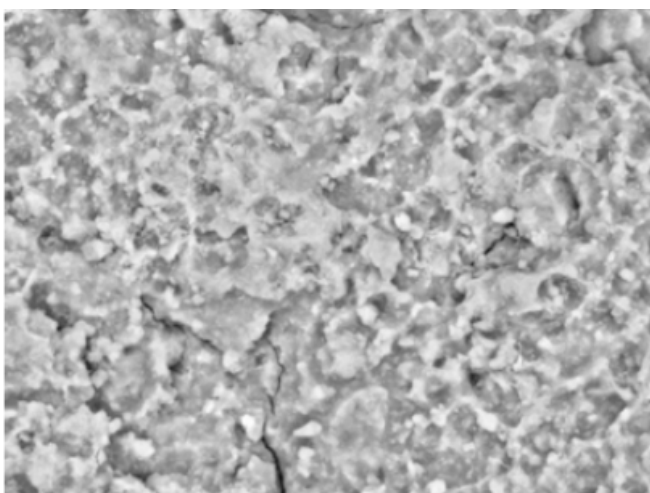
Из СЭМ-изображений свежего и отработанного 10%Ni/ θ -Al₂O₃ и 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ (рисунок 12) видно, что особенно на картированном изображении отработанного 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора металлическая фаза на поверхности катализатора после реакции слегка покрывается углеродом. Картирующие изображения Ni и Co (рисунок 13) в катализаторах 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ показывают, что эти элементы остаются в том же положении и после реакции. Рисунок 13 также показывает, что Ni и Co сосредоточены в разных местах неравномерно по поверхности.



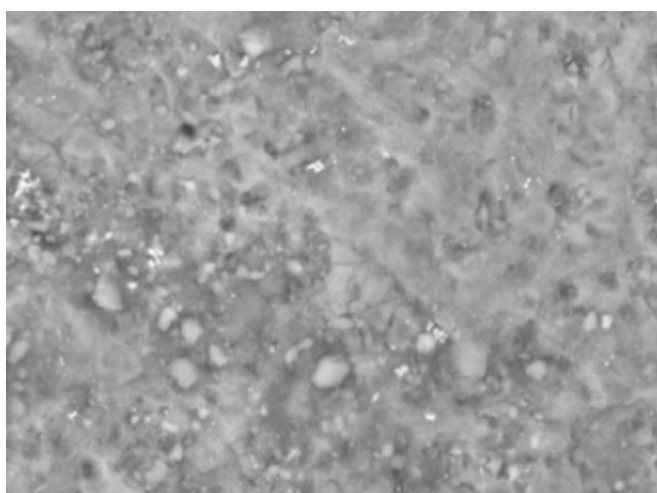
а)



б)

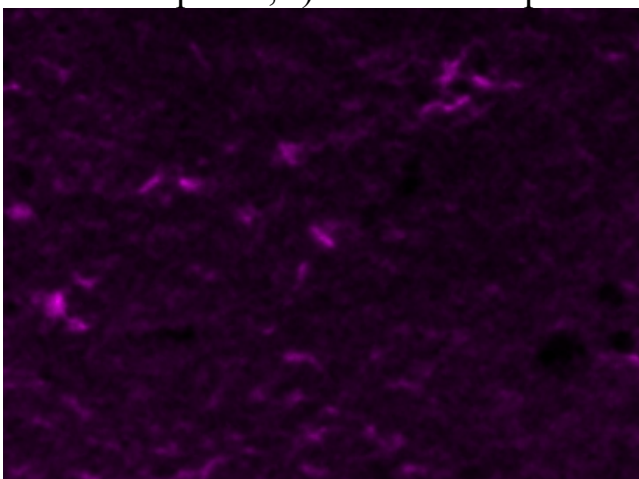


в)

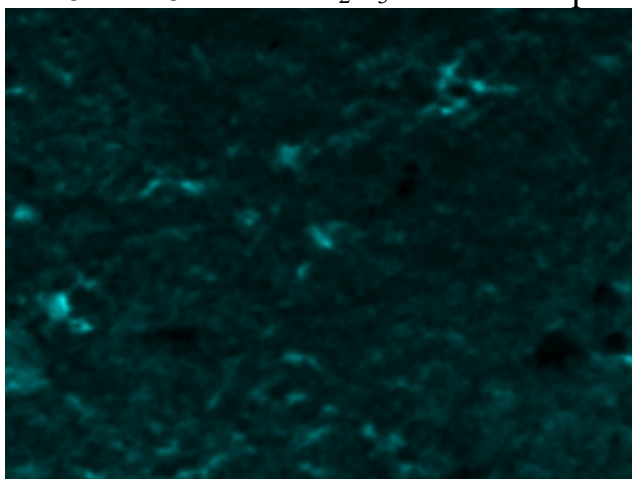


г)

Рисунок 12 - СЭМ-изображения а, б) свежего и отработанного 10%Ni/θ-Al₂O₃ катализатора и в, г) свежего и отработанного 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ катализатора



а)



б)

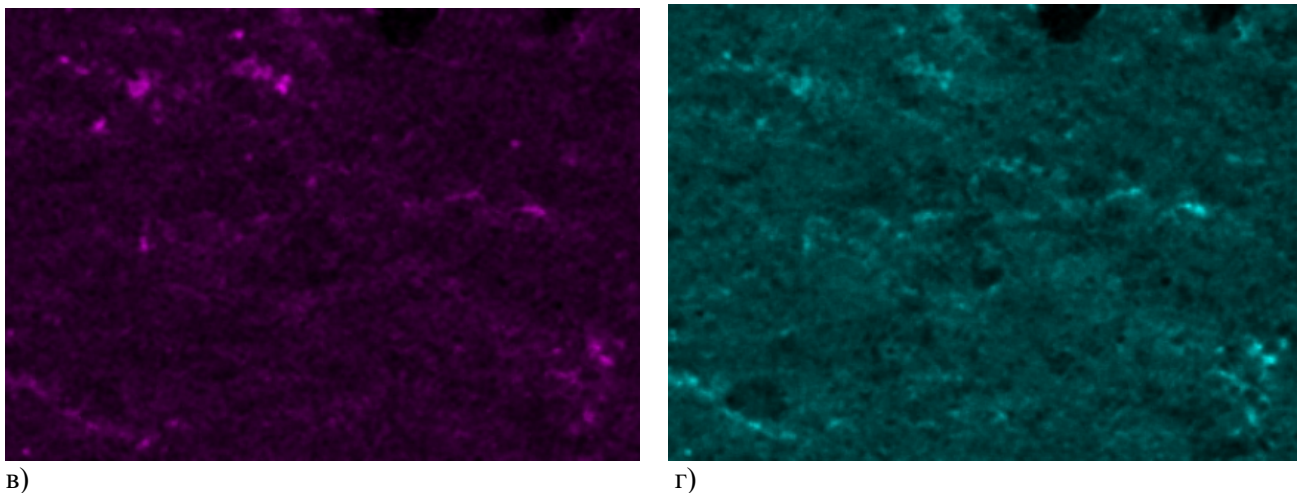


Рисунок 13 - а) Изображение Ni в свежем виде, б) Отображение Co в свежем виде, в) Отображение Ni в отработанном и г) Отображение Co в отработанном 5%Ni-5Co%/ θ -Al₂O₃ катализаторе

3.1.5 Результаты исследований кислотности нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

Кислотность нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов определялась методом адсорбции-десорбции пиридина с FTIR в университете Або Академи (Турку, Финляндия) (таблица 4).

Таблица 4 - Кислотность разработанных катализаторов, определенная методом адсорбции-десорбции пиридина с FTIR

Катализатор	Кислотность по Бренстеду, мкмоль/г				Кислотность Льюиса, мкмоль/г				Общая кислотность мкмоль/г
	Слабый	Средний	Сильный	Σ	Слабый	Средний	Сильный	Σ	
10%Ni/ θ -Al ₂ O ₃ шарик	9	4	0	13	34	26	0	60	73
5%Ni5%Co/ θ -Al ₂ O ₃ шарик	16	0	0	16	80	0	0	80	96
10%Co/ θ -Al ₂ O ₃ шарик	1	1	0	2	18	9	0	27	29
10%Co/ θ -Al ₂ O ₃ шарик отработанный	10	4	0	13	64	4	0	68	82

Результаты измерений кислотности с помощью FTIR адсорбции-десорбции пиридина для трех различных катализаторов (таблица 4) показывают, что самая высокая кислотность была определена для 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ образца катализатора, а самая низкая - для 10%Co/ θ -Al₂O₃.

3.1.6 Результаты исследований ТПВ нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

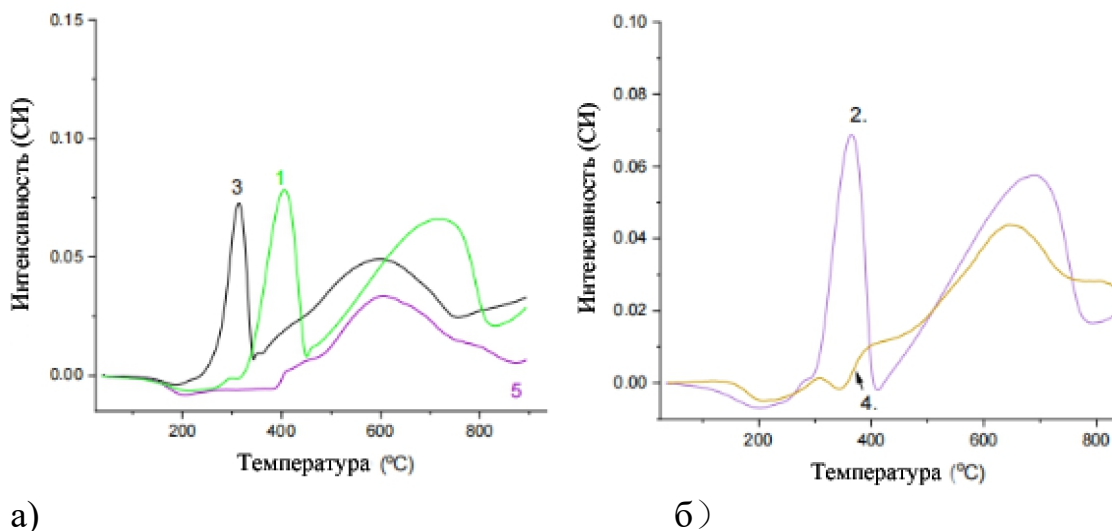
В соответствии с запрограммированным снижением температуры увеличение содержания Co привело к более высокой температуре восстановления (рисунок 14). Самый низкий расход водорода был получен при ТПВ водорода (таблица 5) для монометаллического 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора. Взаимодействия между NiO и Al₂O₃ относительно сильны, что требует более высокой температуры для восстановления оксида никеля по сравнению с массивным оксидом [238]. В целом катализаторы на основе никеля имеют более низкую температуру восстановления, потому что Ni гораздо легче восстанавливается, чем Co [237]. Когда содержание Ni уменьшалось, площадь пика потребления водорода постепенно увеличивалась (таблица 5). Катализатор состава 10%Co/ θ -Al₂O₃ имеет самую высокую температуру восстановления и наибольшую степень восстановления, хотя размер его кристаллических частиц больше, чем у 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃. Согласно литературным данным [244] 1%Co-10%Ni, нанесенный на γ -Al₂O₃ имеет пик при 560°C, связанный с восстановлением NiO. Однако следует отметить способность Ni восстанавливаться, нанесенного на θ -Al₂O₃ лучше, чем на γ -Al₂O₃ с пиковыми максимумами потребления водорода для 10%Ni/ θ -Al₂O₃ при 380°C и 490°C [245]. В данном случае основные пики потребления водорода для 10%Ni/ θ -Al₂O₃ были обнаружены при 450°C и 580-610°C, причем последнее значение близко к литературным [245]. Однако здесь следует указать, что первый пик восстановления 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора, связанный с восстановлением объемного оксида никеля [245] довольно мал, что указывает на то, что NiO не восстанавливается легко или его количество невелико. Кроме того, ранее было обнаружено, что основной пик потребления водорода для 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора близок к 600°C, что очень хорошо соответствует текущему случаю [238].

Относительная площадь потребляемого водорода является наименьшей для 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃ образца среди биметаллических катализаторов и даже ниже для 10%Ni/ θ -Al₂O₃, что указывает на трудность восстановления частиц NiO. Введение Co облегчает восстановление NiO с увеличением содержания Co, а для катализатора Co-Ni/Al₂O₃ в ТПВ исследовании был обнаружен пик при 345°C [239]. Интерпретация текущих результатов ТПВ непростая, поскольку профили ТПВ довольно сложны, а литература по Ni, нанесенному на θ -Al₂O₃, очень скудна [238, 240].

Кроме того, известно, что на положение пиков в ТПВ влияет ряд факторов, таких как:

- 1) Количество металла;
- 2) Тип носителя;
- 3) Наличие второго металла;

4) Размер металлических частиц [239, 246].

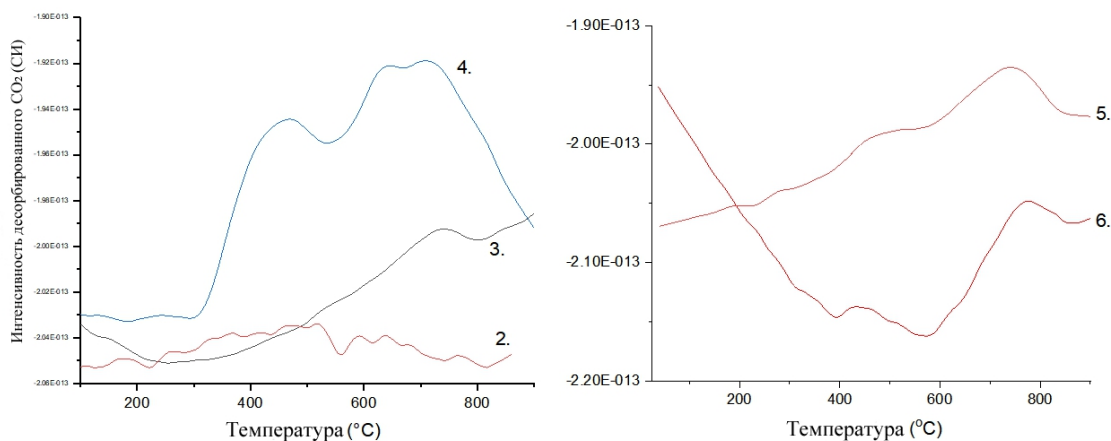


Обозначение: 1 - 10%Co/ θ -Al₂O₃; 2 - 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃; 3 - 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃; 4 - 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃; 5 - 10%Ni/ θ -Al₂O₃

Рисунок 14 - ТПВ разработанных катализаторов

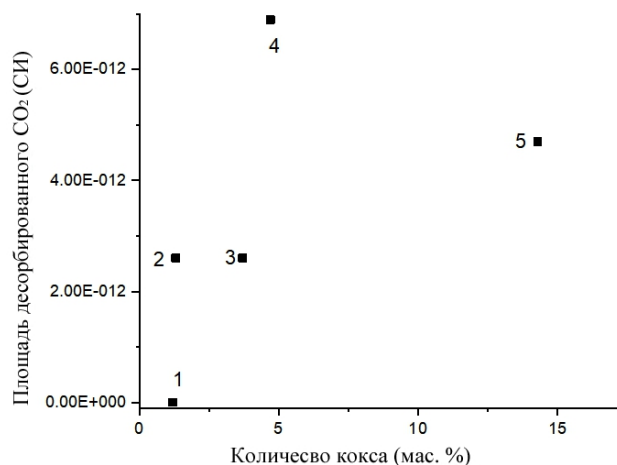
Результаты элементного анализа CHNS показали, что наибольшее количество углерода (14,3%) наблюдалось на отработанном 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ образце катализатора, в то время, как только незначительные количества кокса (1,2 и 3,1%) были обнаружены на 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализаторах. Кроме того, в отработанном 10%Co/ θ -Al₂O₃ образце катализатора углерода не наблюдалось (таблица 5). Сравнивая эти результаты с литературными данными [42], можно сделать вывод, что монометаллический Ni, нанесенный на γ -Al₂O₃, аккумулировал в 10 раз больше углерода по сравнению с соответствующим монометаллическим Co катализатором. Наибольшее содержание углерода наблюдалось для 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃, который показал самую высокую конверсию метана среди всех катализаторов. В работе [213] сообщалось, что более высокая активность в той же серии катализаторов приводит к тому, что осаждение углерода соответствует текущим результатам. Сообщалось, что крекинг метана происходит при 557°C [136, 137]. Когда температура поднимается выше 700°C, происходит экзотермическая реакция диспропорционирования CO [138]. Результаты данного исследования для 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора показывают накопление большого количества кокса. Ni-Co/ γ -Al₂O₃ катализатор не вытеснял кокса при 800°C в процессе сухого риформинга метана [247]. Однако этот катализатор имел меньший размер металлических частиц, 6,6 нм, по сравнению с 13 нм в текущем случае (таблица 2 и рисунок 16). Прямое сравнение

результатов [247] и данной работы непросто из-за различий в температурном диапазоне.



Обозначение: 2 - 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃; 3 - 3%Ni-7%Co/ θ -Al₂O₃; 4 - 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃; 5 - 7%Ni-3%Co/ θ -Al₂O₃; 6 - 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃

Рисунок 15 Зависимость десорбированного CO₂ от температуры для разработанных катализаторов



Обозначения: 1. 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃, 2. 3%Ni-7%Co/ θ -Al₂O₃, 3. 7%Ni-3%Co/ θ -Al₂O₃, 4. 9%Ni-1%Co/ θ -Al₂O₃, 5. 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃

Рисунок 16 - Площадь десорбированного CO₂ из отработанного катализатора в ТПО в зависимости от содержания углерода, определенного с помощью CHNS

3.1.7 Результаты исследований ТПО нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов

В таблице 5 представлены результаты анализа ТПВ водорода, ТПО и CHNS монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов нанесенных на θ -Al₂O₃ отработанных в реакции окисления биогаза в синтез-газ после 12 часов испытаний.

Таблица 5 - Результаты анализа ТПВ водорода, ТПО и CHNS отработанных катализаторов после 12 часов испытаний

№	Катализатор	H ₂ ТПВ			Содержание углерода (мас.%) по CHNS	ТПО, десорбированный CO ₂		
		T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Площадь потребленного водорода (СИ)		T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Площадь десорбированного CO ₂ (СИ)
1	10%Co/ θ -Al ₂ O ₃	400	680-740	26,6	0,3	n.d.	n.d.	n.d.
2	1%Ni-9%Co/ θ -Al ₂ O ₃	360	670-700	23,6	1,2	0	No peaks	0
3	3%Ni-7%Co/ θ -Al ₂ O ₃	335	590-620	21,8	3,7	726	835	2,6·10 ⁻¹²
4	5%Ni-5%Co/ θ -Al ₂ O ₃	310	420, 580-600	23,7	14,3	481	620-780	4,7·10 ⁻¹²
5	7%Ni-3%Co/ θ -Al ₂ O ₃	300	570-590	20,3	3,7	482	719	2,6·10 ⁻¹²
6	9%Ni-1%Co/ θ -Al ₂ O ₃	309	400, 640-650	17,1	4,7	451	775	6,9·10 ⁻¹²
7	10%Ni/ θ -Al ₂ O ₃	299	450, 580-610	12,7	3,1	n.d.	n.d.	n.d.

Площади пиков десорбированного CO₂ во время окисления с программированием температуры различных отработанных катализаторов (рисунок 14) также коррелировали с количеством углерода, определенным с помощью анализа CHNS (таблица 5). Эти результаты показали хорошую

корреляцию между двумя разными методами. Чем выше активность катализатора, тем выше содержание в нем углерода, что также подтверждается количеством кислорода, определенного методом ТПО.

Таким образом, с помощью физметодов РФА, ПЭМ, СЭМ, ИК, элементный анализ, ТПВ, ТПО, ТРД, БЭТ, Барретт-Джойнер-Халенда и t-plot были определены характеристики синтезированных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов.

3.2 Исследование активности нанесённых монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов в реакции окисления биогаза в синтез-газ, приготовленных методом пропитки по влагоемкости

В диссертационной работе объектом исследования является реакция УКМ: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. Необходимо отметить, что предварительно на базе лаборатории окислительного катализа АО "ИТКЭ им. Д.В. Сокольского" были выполнены научно-исследовательские работы по направлению исследований лаборатории [248-252] и были подобраны соответствующие составы катализаторов на основе Ni и Co для выполнения диссертации.

На рисунке 17 показаны результаты исследований влияния температуры реакции на активность 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора во время превращения метана и диоксида углерода в синтез-газ при $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹.

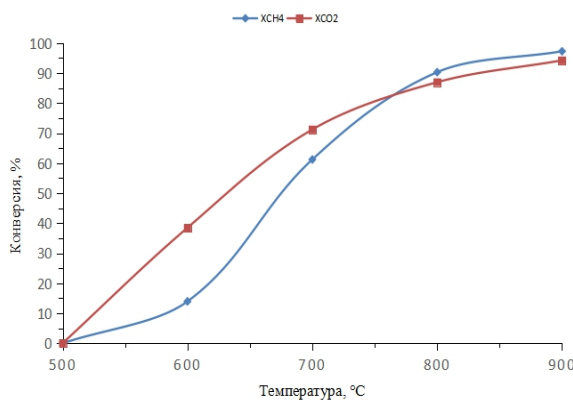


Рисунок 17 - Влияние температуры реакции на конверсию CH₄ и CO₂ при $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹ на 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализаторе

Было обнаружено, что конверсия CH₄ и CO₂ увеличивается равномерно с повышением температуры реакции, от 500 до 900°C достигая около 100%.

На рисунке 18 показано, что конверсия CH₄ увеличивается с 36,2 до 97,3% при изменении соотношения CH₄:CO₂ в реакционной смеси. Конверсия CO₂

составляет более 90% при всех соотношениях и только при уменьшении CH_4 в смеси до $\text{CH}_4:\text{CO}_2=0,5:1$ конверсия понижается до 70%.

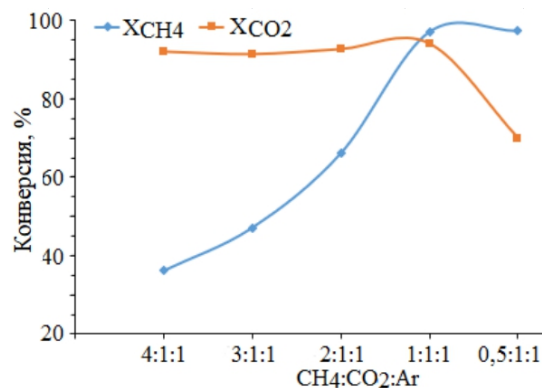


Рисунок 18 - Влияние соотношения $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}$ на конверсию CH_4 и CO_2 при 900°C и объемной скорости газов 6000 ч^{-1} на $5\%\text{Ni}-5\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Таким образом, определено, что только при соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ конверсия CH_4 и CO_2 достигает оптимальных значений.

Из данных рисунка 19 видно, что при исследовании изменения объемной скорости реакции конверсия CH_4 и CO_2 увеличивается с повышением объемной скорости. Максимум достигается при 6000 ч^{-1} , а затем конверсия CH_4 снижается с 97,3 до 93%, а конверсия CO_2 с 93 до 87%.

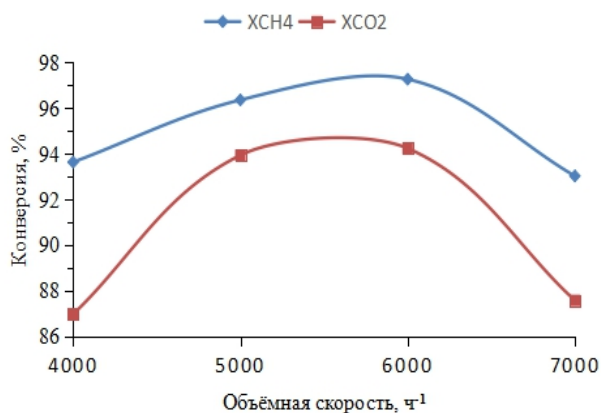


Рисунок 19 - Влияние объемной скорости на конверсию CH_4 и CO_2 при 900°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ на $5\%\text{Ni}-5\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

Таким образом, определено, что 6000 ч^{-1} является оптимальной объемной скоростью для конверсии CH_4 и CO_2 в синтез-газ.

Для риформинга CH_4 и CO_2 при 700°C были изучены характеристики отдельных металлов монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co

биметаллических нанесенных на θ - Al_2O_3 образцов (таблица 6). Конверсия метана была максимальной для 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 и 3%Ni-7%Ni/ θ - Al_2O_3 после 2 часов работы. Степень дезактивации, рассчитанная на основе конверсии метана, также была самой высокой для 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 , а самой низкой для 10%Co/ θ - Al_2O_3 . Более низкие величины конверсии CH_4 были получены через 12 часов по сравнению с 1%Ni-9%Co/ θ - Al_2O_3 , 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 , 7%Ni-3%Co/ θ - Al_2O_3 и 9%Ni-1%Co/ θ - Al_2O_3 , при этом три последних катализатора содержали больше 5% графита согласно измерениям РФА (таблица 2). Наибольшая конверсия метана была получена на монометаллических катализаторах, хотя содержание углерода в 10%Co/ θ - Al_2O_3 было намного ниже, чем в 10%Ni/ θ - Al_2O_3 . С другой стороны, конверсия CO_2 , полученная после 2 и 12 часов работы, оставалась почти постоянной.

Таблица 6 - Сравнение активности монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов с литературными данными в реакции риформинга CH_4 и CO_2 при 700°C, соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч^{-1}

№	Катализатор	Конверсия CH_4 через 2 часа (через 12 часов)	Конверсия CO_2 через 2 часа (через 12 часов)	Степень дезактивации по конверсии CH_4 (%) ^a	Степень дезактивации в зависимости от конверсии CO_2 (%) ^b	Выход H_2 через 12 ч (%)	Выход CO через 12 ч (%)	H_2/CO после 12 ч	ссылка
1	10%Co/ θ - Al_2O_3	64 (65)	69 (50)	0	28,8	24,1	24,1	1,0	Эта работа
2	1%Ni-9%Co/ θ - Al_2O_3	65 (55)	72 (59)	17,8	18,6	25,8	25,0	1,0	Эта работа
3	3%Ni-7%Co/ θ - Al_2O_3	74 (65)	81 (73)	12,2	10,7	31,6	26,3	1,2	Эта работа
4	5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3	75 (49)	82 (59)	34,2	28,5	29,0	22,8	1,3	Эта работа
5	7%Ni-3%Co/ θ - Al_2O_3	70 (55)	77 (64)	20,9	17,2	29,8	26,0	1,1	Эта работа

Продолжение 6

6	9%Ni- 1%Co/θ- Al ₂ O ₃	58 (46)	65,5 (57)	15	13,7	28,0	22,0	1,3	Эта работ а
7	10%Ni/θ- Al ₂ O ₃	72 (66)	76,3 (73)	9	4	33,3	30,3	1,1	Эта работ а
8	9%Co/γ- Al ₂ O ₃	72 ^c	n.d.	1	n.d	n.m.	n.m.	n.m.	[45]
9	9%Ni/γ- Al ₂ O ₃	54 ^c	n.d.	10	n.d.	n.m.	n.m.	n.m.	[45]
10	5%Ni/γ- Al ₂ O ₃	67 (68)	73,5 (72)	0	2	n.m.	n.m.	n.m.	[226]
11	Ni-Co/γ- Al ₂ O ₃	76 ^d	n.d.	0	n.d.	95 ^c	92 ^c	1.0	[247]

а Степень дезактивации рассчитывалась следующим образом:

$$D_{deact} = \frac{X_{CH_4,2h} - X_{CH_4,12h}}{X_{CH_4,2h}} * 100\%$$

X – конверсия;

b - дезактивация, основанная на конверсии CO₂, рассчитывалась аналогично метану, используя вместо этого конверсию CO₂ через 2 и 12 часов работы;

c - 700°C, объемная скорость газов 20 000 ч⁻¹;

d - 800°C, объемная скорость газов 998400 мл/гcat⁻¹ ч⁻¹, 60 ч

Кислотность катализатора, определенная методом ИК по адсорбции пиридина, коррелирует с конверсией метана через 2 часа для трех исследованных катализаторов (рисунок 20), поскольку конверсия метана увеличивается с повышением кислотности катализатора. Кроме того, степень дезактивации катализатора возрастала с увеличением кислотности Льюиса. Этот результат хорошо коррелирует с данными работы [253], где сообщалось, что с увеличением кислотности катализатора коксование увеличивается при сухом риформинге метана по сравнению с Ni/Al₂O₃, модифицированным добавкой P.

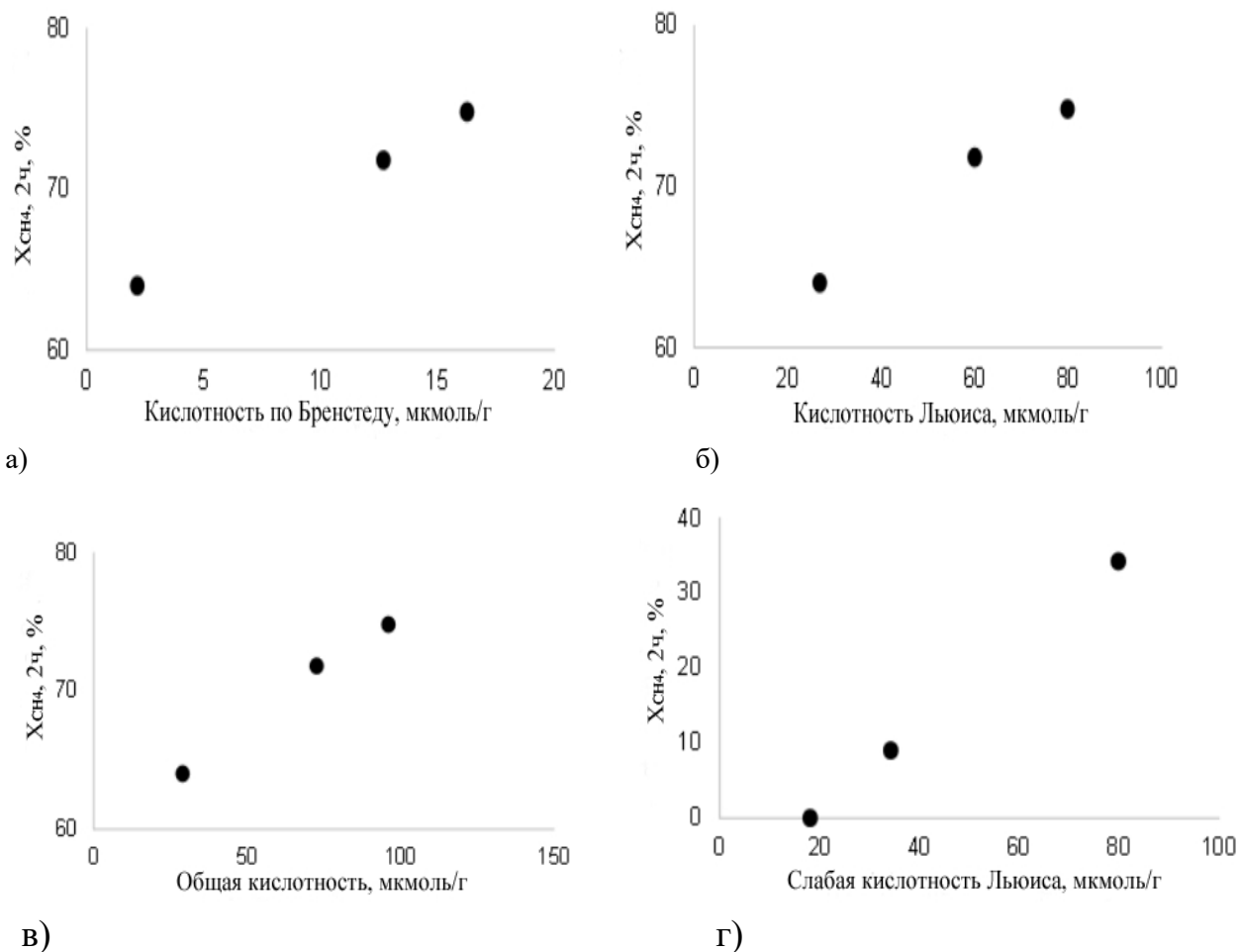


Рисунок 20 - Конверсия метана в зависимости от а) кислотности по Бренстеду, б) кислотности по Льюису и в) общей кислотности и г) степени дезактивации при сухом риформинге метана для 10%Ni/ θ -Al₂O₃, 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Co/ θ -Al₂O₃ катализаторов

Из рисунка 21 видно, что соотношение H₂/CO и степень дезактивации, основанная на конверсии метана в период от 2 до 12 часов в рабочем состоянии, увеличиваются с повышением количества кокса на поверхности катализатора. Это можно интерпретировать как образование углеродистых отложений также вне пор катализатора, когда удельная площадь поверхности не уменьшалась для отработанного катализатора. Соотношение H₂/CO составляло 1 для монометаллического Co катализатора, а также для 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃, в то время как для катализаторов, содержащих больше Ni это соотношение превышало единицу. Высокое соотношение H₂/CO обычно указывает либо на крекинг метана, либо на реакцию конверсии водяного газа [254]. Повышение температуры было благоприятным для соотношений H₂/CO, и значение близкое к 1,5, было получено в процессе сухого риформинга метана при 900°C [255]. С другой стороны, процесс

Фишера-Тропша может быть успешно выполнен даже при более высоком значении H_2/CO , превышающем единицу [256].

Текущие результаты показывают, что помимо утилизации CO_2 в синтез-газ, также происходит побочная реакция образования кокса. Из литературных данных известно, что основные центры могут способствовать адсорбции CO_2 и его дальнейшей реакции [254]. С другой стороны, дегидрирование метана до водорода происходит на металлических участках, которые, скорее всего, быстро дезактивируются, особенно в случае Ni.

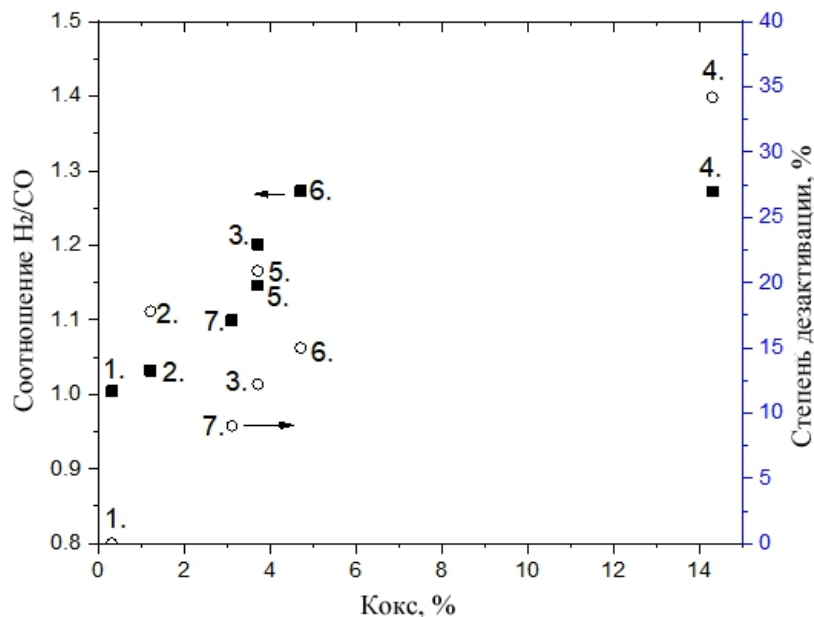
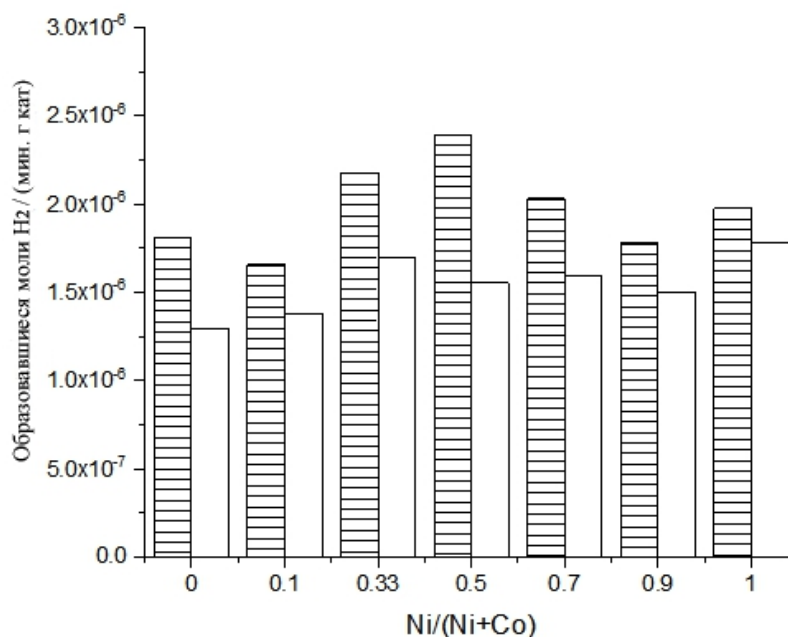


Рисунок 21 Соотношение H_2/CO и степень дезактивации, рассчитанная на основе поглощения метана, как функция кокса, определенная с помощью элементного анализа. Обозначения такие же, как в таблице 2

Выходы H_2 и CO через 12 часов работы, по сравнению с (таблица 6 и рисунок 22), указывают на быстрое снижение выделения водорода по сравнению с $5\%Ni-5\%Co/\theta-Al_2O_3$ и другими кобальт содержащими катализаторами. Лучшие же результаты после продолжительного времени эксплуатации были получены для монометаллического $10\%Ni/\theta-Al_2O_3$ образца. В случае Ni-содержащих катализаторов графит образовывался, когда содержание Ni составляло более 5% (таблица 2), что сопровождалось частичным превращением фазы оксида Ni-Co в металлический сплав Co-Ni. Известно, что особенно фаза NiO может способствовать разложению метана [247], хотя эта реакция протекает при температурах немного ниже $700^\circ C$. Даже образование углеродных нанотрубок было видно на ПЭМ-изображениях в текущей работе для $7\%Ni-3\%Co/\theta-Al_2O_3$. По данным РФА, катализатор содержит наибольшее количество графита.



Условия: 700°C, соотношение CH₄: CO₂: Ar = 1: 1: 1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Рисунок 22 - Скорость образования H₂ после 2 часов (заштрихованная область) и 12 часов (не заштрихованная область) в зависимости от массовой доли Ni в различных катализаторах

Основываясь на предварительных экспериментах с серией синтезированных в данной работе монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, проведены испытания стабильности модельной смеси для биогаза в синтез-газ для 1%Ni-9%Co/θ-Al₂O₃ и обоих монометаллических катализаторов, показывающих наименьшее количество кокса. Для 5%Ni-5%Co/θ-Al₂O₃ конверсия метана быстро снижалась из-за сильного коксования. Время работы трех катализаторов показано на рисунок 23, а сравнение результатов каталитического действия представлено в таблице 7.

Для свежего, предварительно не активированного катализатора 10%Co/θ-Al₂O₃ в первые 2 часа не выделялись H₂ и CO₂. Однако, когда с течением времени образовывалось больше H₂ что связано с активацией 10%Co/θ-Al₂O₃ (рисунок 23а). Конверсия метана увеличилась на 2% между 2 и 12 часами. После 40-часового испытания на стабильность 10%Co/θ-Al₂O₃ катализатор восстанавливался чистым H₂ (40 мл/мин) при 700°C в течение 1 часа, так как конверсия метана несколько снизилась через 38 часов (рисунок 23а). После этого было обнаружено, что активность катализатора значительно увеличилась, а именно, выход H₂ увеличился с 29 до 42%. Можно сделать вывод, что обработка водородом может частично восстановить 10%Co/θ-Al₂O₃ катализатор и снизить содержание

углерода. Однако выход водорода падает с 51 до 29% в течение 40 ч на 10%Co/ θ -Al₂O₃, что указывает на то, что каталитическое поведение далеко от оптимального. Более низкая активность 10%Co/ θ -Al₂O₃ образца, по крайней мере, частично может быть приписана незначительному спеканию (таблица 2).

Когда сухой риформинг метана изучали на монометаллическом 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализаторе конверсия метана снизилась с 73 до 66% в период от 2 до 12 часов (рисунок 23б), после чего она снизилась лишь незначительно. Аналогичным образом конверсия метана лишь незначительно снизилась в работе [257] при сухом риформинге метана (700°C) по сравнению с 5%Ni/ γ -Al₂O₃, предварительно восстановленным при той же температуре. В работе [258] также отмечалось, что Ni/ γ -Al₂O₃ восстанавливается при высокой температуре и его стабильность повышается. В нашей работе активность 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора через 100 ч снизилась, т.е. выход водорода понизился с 56% через 2 часа до 49% через 12 часов. При восстановлении катализатора через 100 часов в токе водорода, его активность увеличивалась и в то же время выход водорода повышался с 46% до 51% через 100 часов (рисунок 23б).

При сравнении различных катализаторов в конверсии метана (таблица 7) можно наблюдать, что степень дезактивации была самой высокой для 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ между 2 и 18 часами работы, в то время как общая конверсия метана увеличивалась с повышением времени работы для 10%Co/ θ -Al₂O₃ из-за активации последнего во время испытания на стабильность. С другой стороны, для предварительно активированного водородом 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ наблюдалось быстрое снижение конверсии метана. Отношения между превращением метана в CO₂ через 2 часа при 700°C для 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ и для 5%Ni-10%Co/ γ -Al₂O₃ [202] были очень близки друг к другу (0,90 и 0,91) в [202] соответственно, несмотря на разные размеры металлических кристаллитов (16 нм и 7,7 нм) [202].

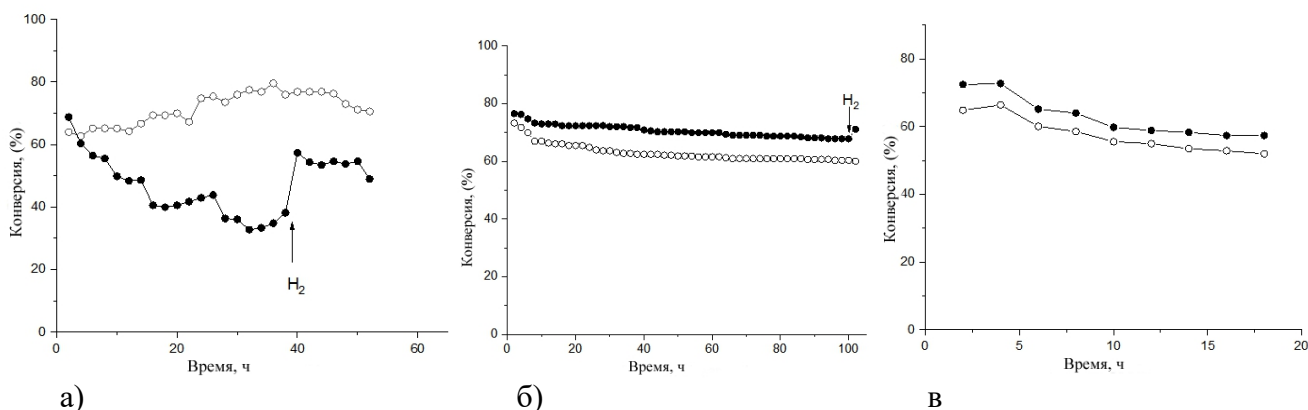
Результаты испытаний на долгосрочную стабильность с 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃, 10%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Ni/ θ -Al₂O₃ показали значительное снижение активности катализатора в течение первых 12 часов (рисунок 23). После этого каталитическая активность снижалась медленнее.

Монометаллический 10%Ni/ θ -Al₂O₃ более стабилен, чем другие катализаторы (например, 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ и 10%Co/ θ -Al₂O₃) и не показал никакого спекания при предварительном скрининге катализатора (таблица 2), в то время как такое спекание происходило для двух остальных образцов катализаторов, коррелирующие с данными полученными методами РФА и элементном анализом.

Таблица 7 - Результаты испытаний стабильности нанесенных 10%Co, 10%Ni и 1%Co-9%Ni/ θ -Al₂O₃ катализаторов при риформинге метана при 700°C, соотношении CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Катализатор	Конверсия метана через 2 часа (через 18 часов), %	Конверсия CO ₂ через 2 часа (через 18 часов), %	Степень дезактивации по конверсии метана (%) ^а	Степень дезактивации в зависимости от конверсии CO ₂ (%) ^а	Выход H ₂ через 12 ч. (%)	Выход CO через 12 ч (%)
10%Co/ θ -Al ₂ O ₃	64б (69)	69б (41)	0	41	58 (33)	42 (35)
1%Ni-9%Co/ θ -Al ₂ O ₃	65 (52)	72 (57)	20	21	26 (37)	25 (37)
10%Ni/ θ -Al ₂ O ₃	73 (66)	77 (72)	11	5	56 (49)	48 (45)

а - степень дезактивации на основе конверсии метана, рассчитанная аналогично таблице 6 в течение 2-18 часов, б - после 4 часов начала проверки стабильности



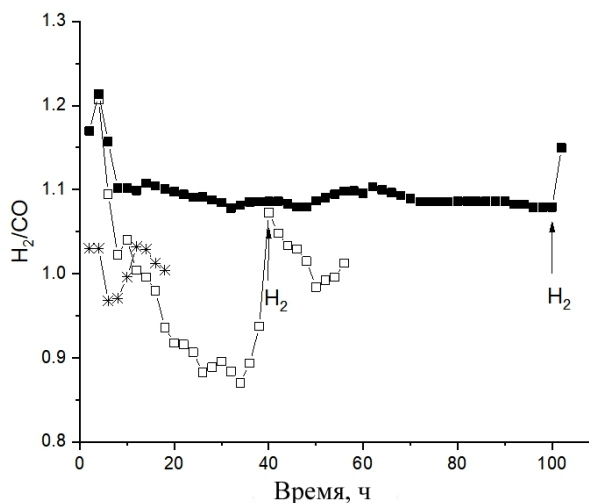
Обозначения: X_{CH₄} (o) и X_{CO₂} (●), 1 в а обозначает перезагрузку катализатора

Рисунок 23 - Конверсия CO₂ и CH₄ как функция времени реакции в зависимости от а) 10%Co/ θ -Al₂O₃, б) 10%Ni/ θ -Al₂O₃, водородная обработка, проведенная через 100 ч и в) катализатор 1%Ni-9%Co/ θ -Al₂O₃ при 700°C, соотношение CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Известно о более высокой конверсии CO_2 по сравнению с конверсией метана на катализаторе $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при сухом риформинге метана [202, 203]. В то же время отношение H_2/CO ниже, чем сообщалось ранее в работе [203]. В данном случае на никелевом катализаторе конверсия CO_2 была выше, чем конверсия метана, а соотношение H_2/CO было больше единицы (рисунок 24). Этот результат указывает на то, что реакция Будуара



может произойти вместо обратной реакции конверсии водяного газа. С другой стороны, отношение H_2/CO быстро уменьшалось с увеличением времени для $10\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, достигая 0,87 при 38 ч. При сравнении этого результата с результатом [259], когда сухой риформинг метана был исследован при 700°C с использованием более $10\%\text{Co}$, нанесенного на мезопористый оксид алюминия с размером кристаллитов Co_3O_4 9,2 нм, отношение H_2/CO составило 0,61, что соответствует текущему результату. Кроме того, в [259] наблюдалось, что модифицированный щелочью $3\%\text{La}\text{-}10\%\text{Co}$ на мезопористом оксиде алюминия с размером кристаллитов 7,7 нм увеличивал как скорость, так и соотношение H_2/CO , которое повышалось до 0,87.



Обозначения: Обработка водородом при 700°C в течение 1 ч, обозначена символами: $10\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (□), $1\%\text{Ni}\text{-}9\%\text{Co}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*) и $10\%\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (■)

Рисунок 24 - Соотношение между H_2 и CO в зависимости от времени в процессе риформинга метана при 700°C , соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч^{-1}

Таким образом, в результате исследования активности нанесённых монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов в реакции окисления биогаза в синтез-газ, приготовленных методом пропитки по влагоемкости определено, что в серии катализаторов Ni, Co отношение Ni к Co составляет 1: 1, то есть 5Ni-5Co/ θ -Al₂O₃ имеет наилучшую производительность и по-прежнему остается таковым в течение 12 часов. Из-за длительного использования катализатора каталитическая активность снижается. Спеченный углерод можно удалить путем гидрирования для восстановления активности катализатора, но при этом некоторые катализаторы могут быть не особенно эффективными после такой обработки. Активность катализатора обычно резко меняется в первые несколько часов, будучи после этого относительно постоянной. В никель-кобальтовом катализаторе появилась новая фаза Ni_{1-x}Co_xO, что привело к высокой активности и стабильности катализатора[260, 261].

Таким образом, определены оптимальные условия проведения реакции окислительной конверсии модельной смеси биогаза в синтез-газ: T= 700-900°C, W= 6000ч⁻¹, соотношение газов в реакционной смеси CH₄:CO₂:Ar= 1:1:1 и соотношение активных элементов Ni:Co= 1:1 для получения максимального выхода продуктов при рациональном потреблении сырья и энергии[260, 261].

3.3 Исследование активности нанесенных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС в превращении биогаза в синтез-газ и сравнение с методом пропитки

При приготовлении монометаллического Ni-катализатора варьировалось количество добавляемой воды. Установлено, что при добавлении 26 мл воды катализатор имеет наилучшие каталитические характеристики. При добавлении воды в количестве 13 мл, 39 мл и 52 мл эффективность катализатора была ниже. Степень превращения диоксида углерода увеличивается по мере уменьшения количества воды и при добавлении 13 мл и 26 мл воды очень похожа и составляет 62,8%. Однако по мере уменьшения количества воды степень превращения метана быстро снижается с 49,8% при 26 мл воды до 38,4% при 13 мл.

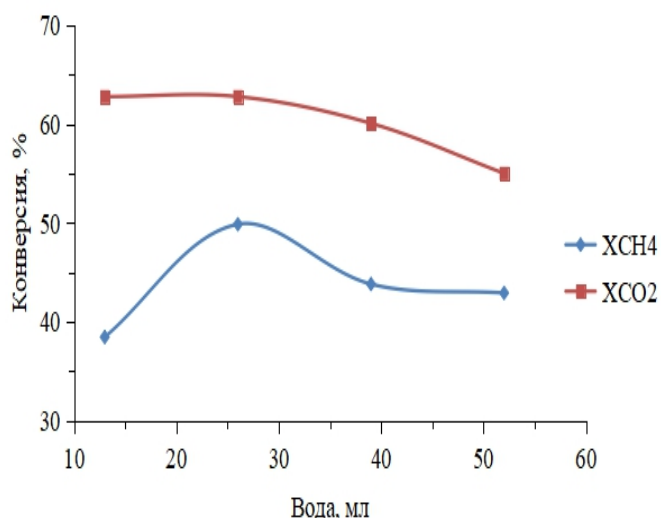


Рисунок 25 - Исследование активности монометаллического Ni катализатора, приготовленного методом СВС с варьированием количества воды при 700°C, соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Необходимо отметить, что в работе Xanthoroulou и др. [262] показано, что в процессе приготовления катализатора влага быстро испаряется, что способствует образованию пенистого наноструктурированного порошка, в результате чего его кажущаяся плотность во много раз ниже, чем у исходного раствора. Структура и свойства гидратов в водных растворах электролитов разной концентрации (т.е. при изменении количества воды) зависят от способа замещения и ионной имплантации, а также от образования гидратов и других ионных комплексов в исходной водной матрице. Кроме того, относительное количество воды в исходном водном растворе, по-видимому, оказывает значительное влияние на каталитическую активность жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты. Основным механизмом этого эффекта, по-видимому, является длительное сохранение и замедленное разложение гидратов, образующихся во время ранней фазы разогрева СВС. Это особенно важно для чувствительных к структуре каталитических реакций.

Из данных рисунка 26 видно, что при приготовлении катализатора, когда соотношение никеля к мочеvine составляет 10:15, т.е. 0,67, катализатор имеет наилучшие каталитические характеристики и степени превращения метана и CO_2 достигают 55,9 и 69,1% соответственно.

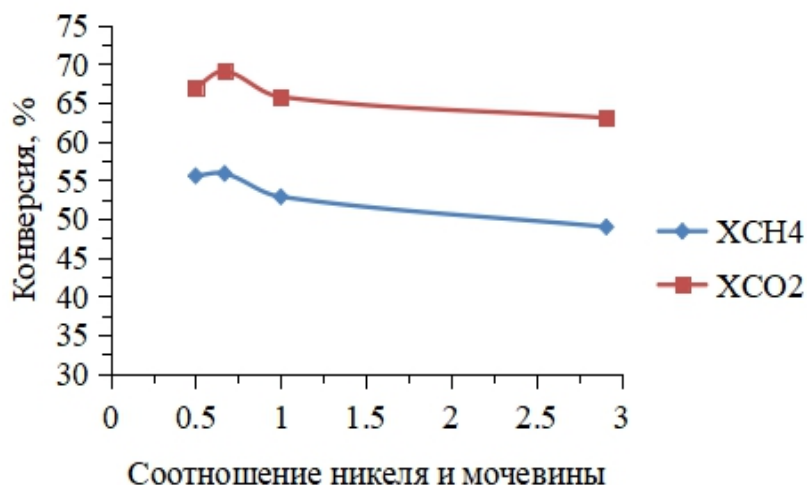
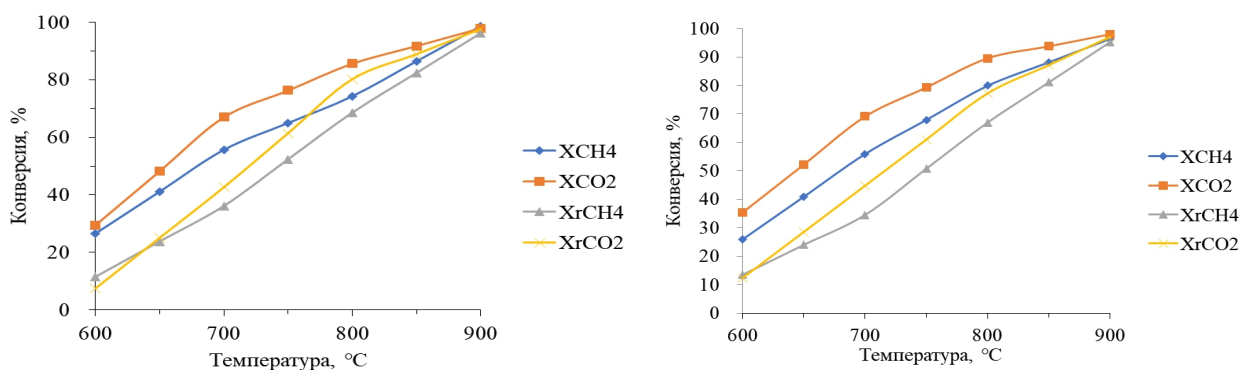


Рисунок 26 - Исследование активности монометаллического Ni катализатора, приготовленного методом СВС с варьированием массового соотношения никеля и мочевины при 700°C и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

В работах [263, 264] при молярном соотношении [топливо: оксид] 1 или 1,4 активность была выше, а в нашей работе, при молярном соотношении равно 1, соотношение [никеля] и [мочевины] составляет 10:3,4 и степень конверсии метана и CO₂ снизилась до 48,9 и 63,1% соответственно. После увеличения молярного соотношения до 4,36 при соотношении 1:1,5 активность катализатора является максимальной.

При приготовлении Ni катализатора с добавлением в качестве топлива мочевины в количестве 20 мл определено, что степени превращения метана и диоксида углерода невосстановленного катализатора больше, чем у восстановленного образца при температурах 600, 700 и 800°C (рисунок 27 слева). Однако при 900°C конверсии восстановленного и невосстановленного катализатора близки, превышают 96%. При добавлении в качестве топлива мочевины в количестве 15 мл наблюдается аналогичная зависимость.



Обозначения: XrCH₄ - конверсия метана после восстановления водородом
 XCH₄ - конверсия метана без восстановления

Рисунок 27 - Исследование влияния восстановления H₂ на активность монометаллического Ni катализатора, приготовленного методом СВС (слева 20мл мочевины, справа 15мл мочевины) при соотношении CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что невосстановленный катализатор по активности не уступает восстановленному катализатору, т.е. при проведении процесса конверсии биогаза в синтез-газ нет необходимости в предварительной обработке катализатора водородом.

Таким образом, можно предположить, что предварительное восстановление не требуется для Ni катализаторов, приготовленных методом СВС.

При приготовлении Co катализатора проведено варьирование добавляемой воды в количестве 13, 26, 39 и 52 мл. Из рисунка 28 видно, что конверсия метана наиболее высокая при добавлении 39 мл воды. При дальнейшем увеличении количества добавляемой воды до 52 мл воды, активность катализатора снижалась, и конверсия метана и диоксида углерода так же понижалась до 50,5 и 62,2%.

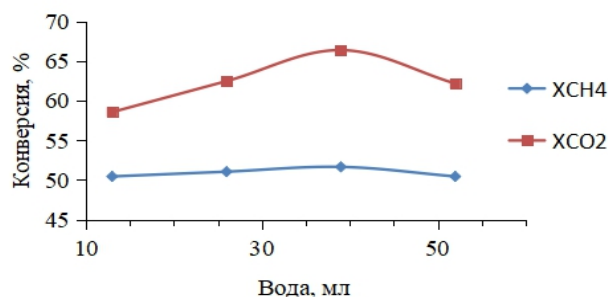


Рисунок 28 - Исследование активности монометаллического Co катализатора, приготовленного методом СВС, при варьировании количества воды (700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹)

Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что при приготовлении монометаллического Co катализатора добавление 39 мл воды является самым оптимальным среди изученных количеств воды. Необходимо отметить, что на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные по использованию монометаллического кобальта, приготовленного методом СВС, что затрудняет сравнение и выяснение механизма действия количества воды на активность изучаемого катализатора. Известно, что при приготовлении катализаторов методом СВС образуется пенный наноструктурированный порошок [262]. Различия в активности могут быть связаны с различным количеством воды и степенью расширения полученного порошкообразного катализатора.

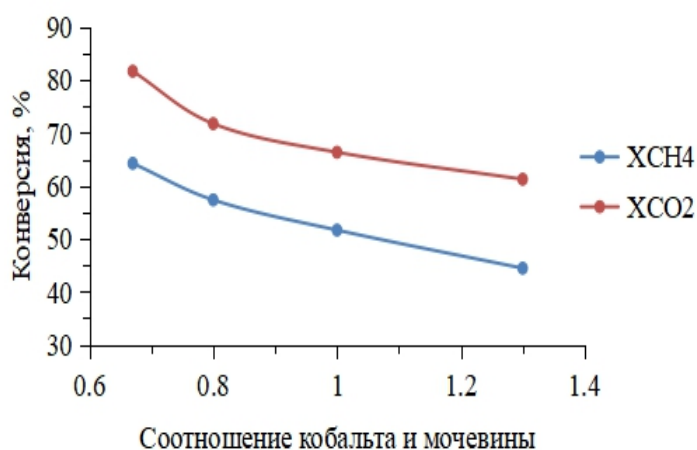


Рисунок 29 - Исследование активности монометаллического Co катализатора, приготовленного методом СВС, при варьировании массового соотношения кобальта и мочевины (700°C и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹)

Из рисунка 29 видно, что с увеличением количества мочевины при приготовлении катализатора, конверсия метана и диоксида углерода также повышается. Однако, при сравнении свежего и отработанного катализатора обнаружено, что объем и масса катализатора с соотношением кобальта и мочевины 0,67 сильно изменились. Обнаружено, что объем катализатора с соотношением 0,67 после реакции уменьшился до 2%, а вес снизился примерно до 50%, что может негативно влиять на стабильность этого катализатора.

При приготовлении СВС катализаторов с меньшим количеством мочевины может образовываться промежуточные продукты, также не полностью сгоревшая мочевина, поэтому объём и масса таких катализаторов больше других катализаторов.

В сумме все эти факторы негативно влияют на стабильность Co катализатора с соотношением [Co:CH₄N₂O]=0,67:1 и 0,8:1. Объем и масса катализатора с

соотношением $[\text{Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]=1:1$ и $1,3:1$ не изменились до и после эксперимента. Конверсия метана и диоксида углерода при массовом соотношении $[\text{Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]=1:1$ составили 51,7 и 66,4% соответственно. А при соотношении $[\text{Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]=1,3:1$ конверсия метана и CO_2 составили 44,4 и 61,3%.

Таким образом, установлено, что по активности среди изученных соотношении Co и $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ оптимальным $[\text{Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]=0,67:1$, но по стабильности уступает соотношению $[\text{Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]=1:1$. Одно из предположений, связанных с полученными результатами, может быть связано с образованием других газов на катализаторе, полученном при высоком содержании мочевины, что способствует дезактивации катализатора.

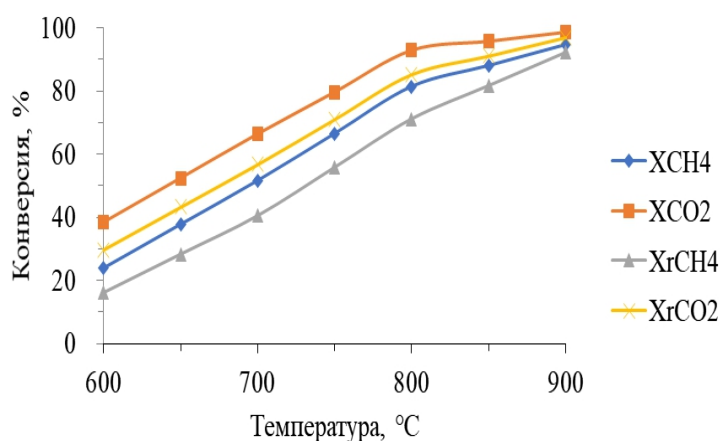
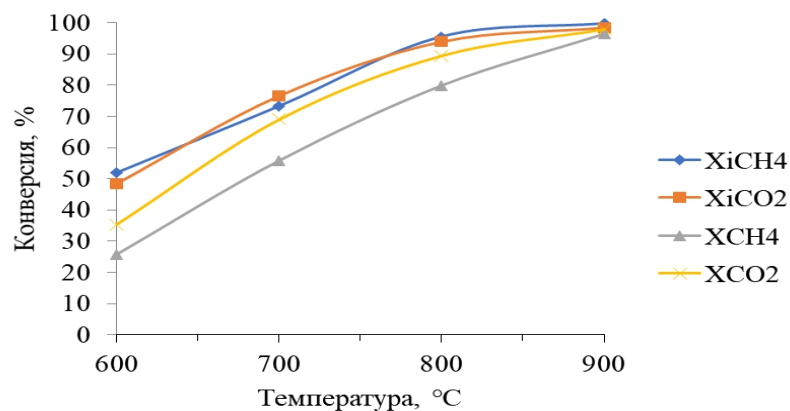


Рисунок 30 - Исследование влияния восстановления H_2 на активность монометаллического Co катализатора, приготовленного методом СВС (10мл мочевины, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$, и объемной скорости газов 6000 ч^{-1})

Влияние восстановление водородом на активность Co катализатора представлено на рисунок 30 из которого видно, что степени превращения метана и диоксида углерода на катализаторе без восстановления при 600, 700, 800°C лучше, чем у катализатора после восстановления H_2 . При 900°C степени превращения метана и диоксида углерода повышаются до 92%, как на восстановленном, так и на невосстановленном образце. Установлено, что на активность как Ni , так и Co катализатора, приготовленных методом СВС не влияет предварительное восстановление образцов. Это может быть связано с тем, что катализатор, приготовленный методом СВС, был не полностью восстановлен, что благоприятно влияет на активность катализатора.



Обозначения: X_i - конверсии при методе пропитки;
 X - конверсии при методе СВС

Рисунок 31 - Сравнение активности монометаллического $10\%\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора приготовленного методом пропитки и биметаллического $100\%\text{Ni}$ при приготовлении методом СВС, при соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч^{-1}

При сравнении активности катализаторов, приготовленных двумя способами (рисунок 31), было обнаружено, что $10\%\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор, приготовленный методом пропитки более активен, чем монометаллический $100\%\text{Ni}$ ([никель:мочевина]=0,67, 26 мл воды) приготовленный методом СВС. Но при 900°C активность данных катализаторов не сильно отличается. В работе Ali и др. [231] показано, что степень конверсии метана и углекислого газа на Ni катализаторе, приготовленного методом СВС выше, чем у образца приготовленного методом пропитки. Также необходимо отметить, что авторами использован $5\%\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, с меньшим содержанием никеля, чем в данной работе, а именно на $10\%\text{Ni}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, приготовленном методом пропитки обнаружено взаимодействие активной фазы с носителем с образованием шпинели NiAl_2O_4 , и NiO [231], что как можно предположить и приводит к немного более высокой активности данного катализатора. В работе [224] определено, что на монометаллическом никелевом катализаторе, приготовленного методом пропитки стабильность не падает в течение 100 часов, что согласуется с полученными нами данными.

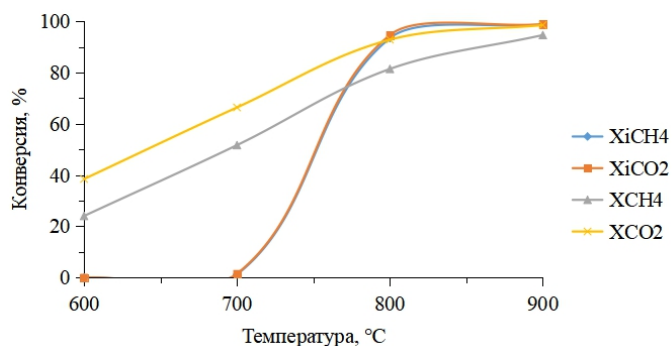


Рисунок 32 - Сравнение активности монометаллического 10%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки и СВС при CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

На рисунке 32 показано, что конверсия метана и диоксида углерода на 10%Co/ θ -Al₂O₃ катализаторе, приготовленного методом пропитки при 600°C и 700°C, близка к нулю. При этих температурах конверсии метана и CO₂ на монометаллическом 100%Co катализаторе, приготовленного методом СВС ([кобальт: мочевины] = 1:1 и 39 мл воды) выше и составляют 24 и 38,4, 51,7 и 66,4%. Превращения при 800°C на катализаторе, приготовленного методом пропитки, немного лучше, чем методом СВС. Активность двух катализаторов при 900°C не сильно различаются. Это может быть связано с тем, что в монометаллическом 100% Co катализаторе, полученном методом пропитки, при 600-700°C кобальт находится в форме оксида. Когда температура превышает 700°C, образуется водород, который и восстанавливает соединения CoO с образованием металлического кобальта. В катализаторе же, приготовленный методом СВС, Co изначально существует в форме металла в нулевой степени окисления, что и объясняет высокую активность при 600°C.

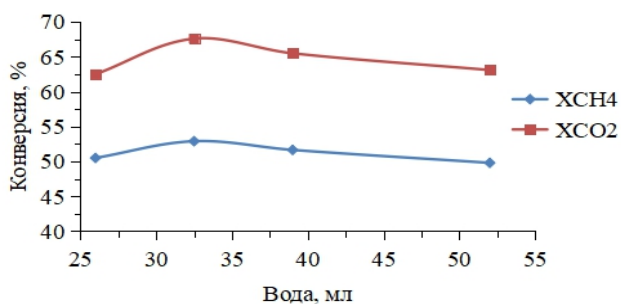


Рисунок 33 – Исследование влияния количества воды на активность биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС, при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

При приготовлении биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора методом СВС изменяется только количество добавляемой воды. На рисунке 33

показано, что при добавлении 26 мл воды степени конверсии метана и диоксида углерода составляли 50,5 и 62,5%, при 32,5 мл воды 52,9 и 67,6%, а при 39 мл воды соответственно 51,7 и 65,5%. При увеличении количеств добавляемой воды до 39 и 52 мл, степени конверсии метана и диоксида углерода уменьшались. Полученные результаты показали, что добавление большего количества воды не влияет на активность катализатора.

Стоит отметить, что оптимальный объем воды при приготовлении монометаллического Ni катализатора составляет 26 мл, для монометаллического Co катализатора - 39 мл, а для 50%Ni-50%Co катализатора - 32,5 мл, что является среднеарифметическим значением от количества воды, необходимой для двух монометаллических катализаторов отдельно.

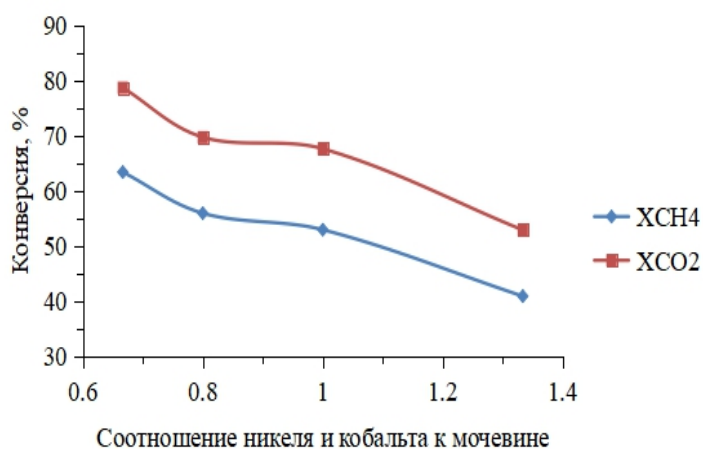


Рисунок 34 - Исследование активности биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС, при 700°С и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 34 видно, что по мере увеличения количества мочеvine при приготовлении 50%Ni-50%Co катализатора, степени превращения метана и диоксида углерода также увеличивается. Установлено, что самый активный катализатор 50%Ni-50%Co с соотношением $[Ni-Co:CH_4N_2O]=0,67:1$, конверсия метана и диоксида углерода при этом составили 63,4 и 78,7%. Это может быть связано с тем, что на стадии приготовления, катализатор с большим количеством мочеvine, т.е. топлива может расширяться быстрее, что как предполагается может привести к большей удельной поверхности и соответственно активности катализатора.

Но при завершении экспериментов нами обнаружена большая разница между объемом и массой свежего и отработанного катализаторов. Объем и масса отработанного катализатора с массовым соотношением $[Ni-Co:CH_4N_2O]=0,67:1$ и

0,8:1 сильно снижается. На катализаторах с соотношением $[\text{Ni-Co}:\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}] = 1:1$ и $1,33:1$ объем и масса почти не изменяются.

Исходя из полученных экспериментальных данных по активности и стабильности установлено, что катализатор с соотношением $[\text{Ni-Co}$ и $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}]$ равным 1, является оптимальным.

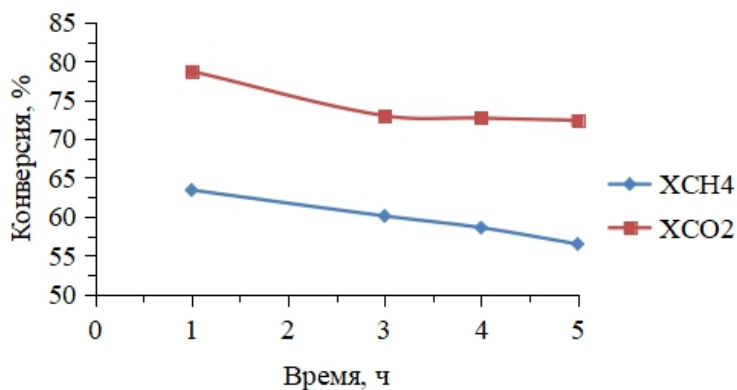


Рисунок 35 - Исследование стабильности 50%Ni-50%Co (15г мочевины и 32,5 мл H₂O) катализатора, приготовленном методом СВС, при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 35 видно, что активность катализатора падает с увеличением времени. Для катализатора, приготовленного смешиванием 5г Ni, 5г Co, 15г мочевины и 32,5 мл H₂O методом СВС, было обнаружено, что степени превращения метана и диоксида углерода через час составили 63,4 и 78,7%, а через пять часов 56,5 и 72,4% соответственно. Дезактивация катализатора по отношению к получению метана и диоксида углерода в течение 5 часов, составила 11 и 8,1%. Таким образом, данный состав катализатора не является стабильным, а объем этого катализатора уменьшился примерно на 96%.

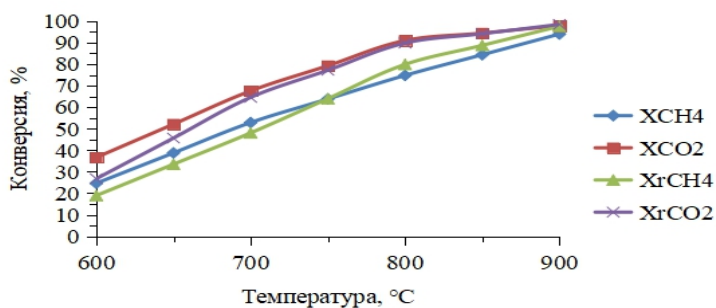


Рисунок 36 - Исследование влияния восстановления H₂ на активность биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС, при соотношении CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 36 видно, что степени превращения метана и диоксида углерода изменяются при различных температурах на биметаллическом 50%Ni-50%Co катализаторе после предварительного восстановления H_2 (700°C, 40 мл/мин H_2 , в течение 1 часа) и без восстановления. Степень конверсии диоксида углерода для невосстановленного образца выше чем у восстановленного образца катализатора. Степень конверсии метана при 800 и 900°C у невосстановленного образца катализатора ниже чем у восстановленного катализатора, хотя разница и не большая. Таким образом, из данных рисунков 27, 30 и 36 видно, что активность невосстановленного катализатора выше, чем у восстановленного катализатора, приготовленного методом СВС.

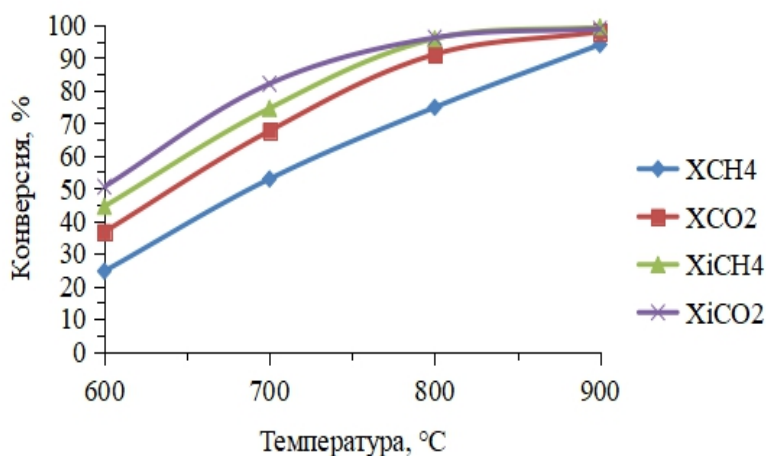


Рисунок 37 - Сравнение активности биметаллического 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 катализатора, приготовленного методом пропитки и биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС, при соотношении $CH_4:CO_2:Ar=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 $ч^{-1}$

Из рисунка 37 видно, что в пределах использованных температур 600- 900°C степени превращения метана и углекислого газа при приготовлении 5%Ni-5%Co/ θ - Al_2O_3 катализатора методом пропитки выше, чем у биметаллического 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС.

Однако в случае монометаллических Ni и Co катализаторов, приготовленных методом пропитки, активность ниже, чем у катализаторов, приготовленных методом СВС.

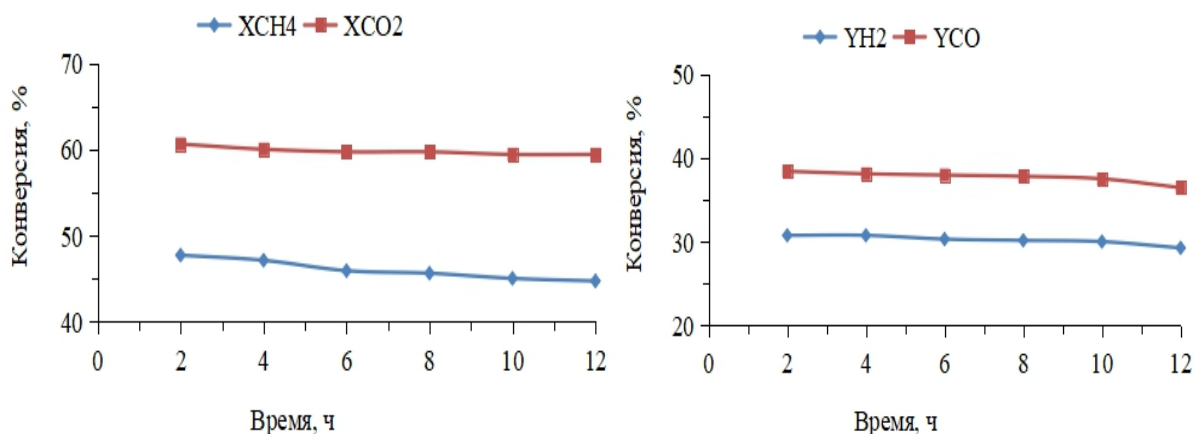


Рисунок 38 - Исследование стабильности монометаллического 100%Co катализатора, приготовленного методом СВС при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 38 видно, что стабильность катализатора незначительно снижается во времени. Степень превращения метана и диоксида углерода была максимальной через 2 часа, а затем постепенно снижалась, а скорость превращения была самой низкой через 12 часов. Но если сравнивать стабильность катализаторов, приготовленных методом пропитки и СВС в течение 12 часов, то можно сделать вывод о том, что наноразмерный катализатор, приготовленный методом СВС имеет высокую активность и стабильность.

Таблица 8 - Исследование стабильности биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методами СВС, при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Состав катализатора	X ₂ CH ₄ %	X ₂ CO ₂ %	X ₁₂ CH ₄ %	X ₁₂ CO ₂ %	Y ₂ H ₂ %	Y ₂ CO %	Y ₁₂ H ₂ %	Y ₁₂ CO %
10%Ni-90%Co	44,4	59,8	43,8	58,9	28,8	35,1	28,7	34,7
30%Ni-70%Co	48,3	62,8	45,9	61,0	30,5	36,2	29,3	35,0
50%Ni-50%Co	48,9	63,4	45,9	61,3	30,8	36,6	29,4	35,4
70%Ni-30%Co	46,8	60,4	43,2	58,0	30,0	35,3	28,7	33,6
90%Ni-10%Co	42,3	51,4	36,9	46,5	28,5	32,7	23,3	29,7

Данные по конверсии метана и диоксида углерода, а также выходам H_2 и CO представлены в таблице 8. Установлено, что активность биметаллических Ni-Co катализаторов медленно снижается в течение 12 часов. Степени превращения метана и диоксида углерода постепенно снижаются с 44,4 и 59,8 до 43,8 и 58,9% в двенадцатый час эксперимента, при этом выходы H_2 и CO соответственно постепенно уменьшаются с 28,8 и 35,1 до 28,7 и 34,7% на 10%Ni-90%Co катализаторе. Такая же закономерность изменения активности наблюдается и для остальных Ni-Co составов.

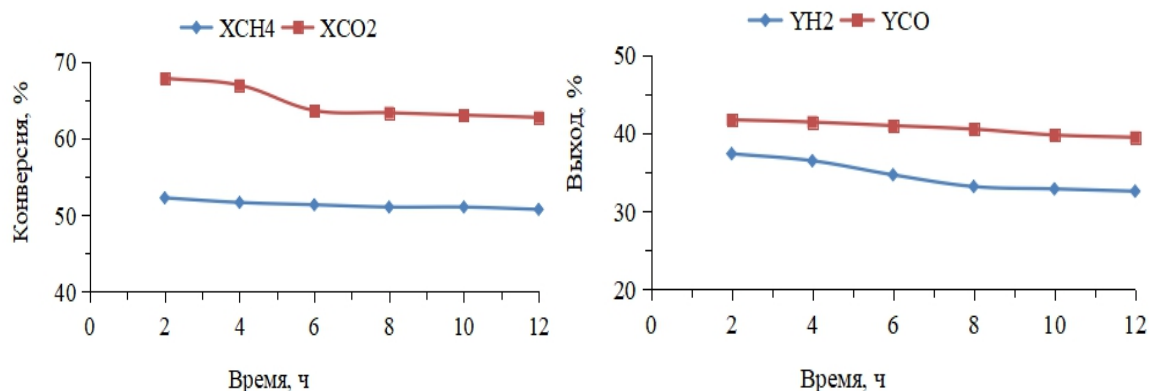


Рисунок 39 - Исследование стабильности монометаллического 100%Ni катализатора, приготовленного методом СВС при 700°C, $CH_4:CO_2:Ar=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Рисунок 39 соответствует монометаллическому никелевому катализатору, который показал результаты сходные с биметаллическими системами. Стабильность катализатора также медленно уменьшалась со временем. Превращение метана и диоксида углерода постепенно снижались с 52,3 и 67,9% до 50,8 и 62,8%, соответственно. Соответственно уменьшаются и выходы H_2 и CO .

Таким образом, в данной работе проведено испытание стабильности синтезированных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС в превращении биогаза в синтез-газ в течение 12 часов при 700°C, $CH_4:CO_2:Ar=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹. Определено, что минимальная дезактивация катализатора с понижением активности в 1,4 и 1,5% наблюдается только на 10%Ni-90%Co и соответственно он является самым стабильным среди исследованных составов катализаторов. Это может быть связано с тем что, Co является наиболее стабильным, а Ni более активным в реакции превращения биогаза в синтез-газ и использование биметаллического Ni-Co катализатора с соотношением Ni:Co=1:9 благоприятно сказывается на показателе стабильности.

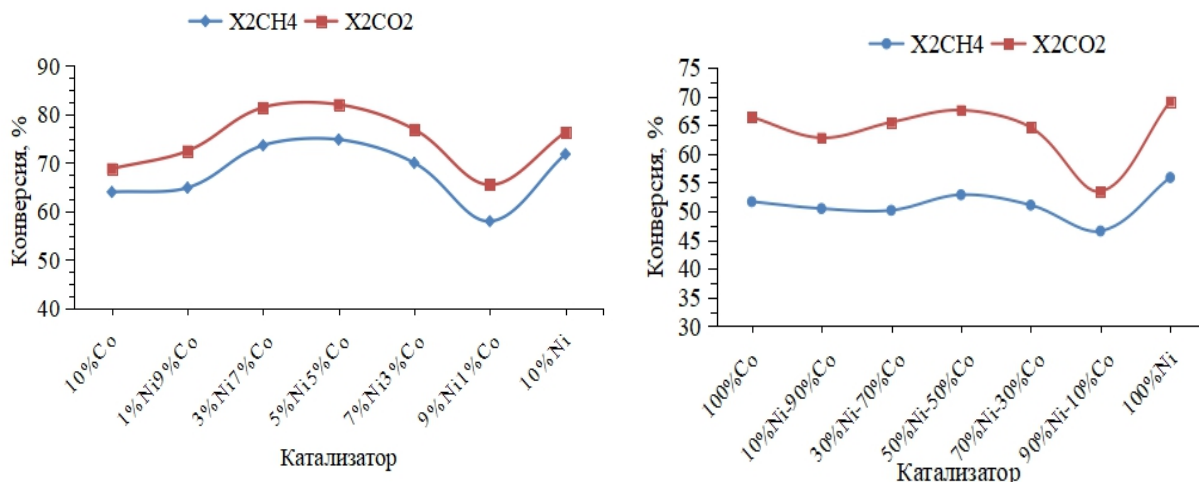


Рисунок 40 - Сравнение конверсии метана и диоксида углерода серии синтезированных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС при 700°С, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹ (слева катализаторы, приготовленные методом пропитки, справа приготовленные методом СВС)

Из рисунка 40 видно, что степень конверсии биметаллического катализатора постепенно изменяется и является самой высокой в середине, т.е. на 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ и 50%Ni-50%Co образце. Монометаллический 100%Ni катализатор имеет самую высокую активность среди изученных составов катализаторов, приготовлением методом СВС. Активность монометаллического 100%Co катализатора меньше, чем у 50%Ni-50%Co биметаллического катализатора, будучи, однако выше, чем у остальных биметаллических катализаторов. Среди серии биметаллических катализаторов самым активным при 700°С проявил себя 50%Ni-50%Co катализатор, приготовленный методом СВС. Также при приготовлении методом пропитки самым активным катализатором является 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализатор с массовым соотношением Ni:Co=1:1, т.е. при данном соотношении активность катализатора среди биметаллических составов наилучшая. В биметаллическом катализаторе, приготовленного методом пропитки с соотношением элементов Ni:Co=1:1 наблюдается образование большого количества кокса. Известно, что чем активнее катализатор, тем легче на поверхности катализатора образуется кокс [220].

Так как активность Ni в конверсии метана и CO₂ выше, чем Co, то неудивительно, что наших экспериментальных результатах активность монометаллического Ni катализатора высокая. Это может быть связано с тем, что монометаллический 100%Ni катализатор, приготовленный методом СВС вначале содержал больше Ni⁰, что привело к высокой активности. В биметаллическом катализаторе 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ в процессе экспериментов образовывались

структуры шпинельного типа, содержащие оксиды обоих металлов. Благодаря легирующему эффекту биметаллов такой катализатор имеет более высокую активность, чем монометаллический $10\%Ni/\theta-Al_2O_3$.

Авторы работ [265, 266] считают, что активность Ni:Co биметаллического катализатора лучше, но в работах [226, 227] полагают, что монометаллический Ni катализатор более активен. В нашей работе определено, что в превращении биогаза в синтез-газ биметаллический $5\%Ni-5\%Co/\theta-Al_2O_3$ катализатор, приготовленный методом пропитки и монометаллический $100\%Ni$ катализатор, приготовленный методом СВС, изученных являются самыми активными.

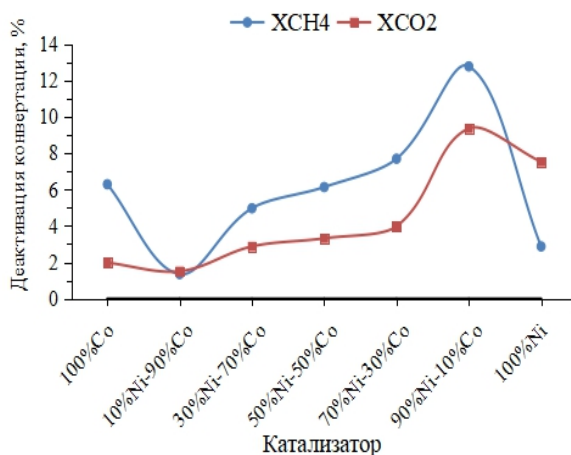


Рисунок 41 - Сравнение степени дезактивации конверсии метана и диоксида углерода серии монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС при $700^{\circ}C$, $CH_4:CO_2:Ar=1:1:1$ и объемной скорости газов 6000 ч^{-1}

Из рисунка 41 видно, что самая низкая степень дезактивации из серии разработанных монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов была обнаружена для катализатора $10\%Ni-90\%Co$. Дезактивация метана и углекислого газа составляла всего 1,4% и 1,5% в течение 2-12 часов. Это может быть связано с тем, что Ni играет важную роль в активности [267], а Co препятствует образованию углерода [268]. Предполагается, что в катализаторе $10\%Ni-90\%Co$ наибольшее количество Co и наименьшее количество Ni наилучшим образом влияет на стабильность данного состава. С увеличением содержания Ni степень дезактивации биметаллического катализатора относительно повышается, а степень дезактивации $90\%Ni-10\%Co$ катализатора является самой высокой. Степень дезактивации монометаллических катализаторов находится в середине среди серии биметаллических катализаторов. На $100\%Ni$ катализаторе степень дезактивации по конверсии метана ниже, а на $100\%Co$ катализаторе ниже уже по диоксиду углерода, т.е. можно предположить, что Ni в

основном ответственный за превращение метана, а Co диоксида углерода. Метан может легче диссоциироваться на поверхности никеля, что приводит к образованию водорода и высокоактивных углеродных веществ [148]. Кобальт имеет более сильное сродство к образованию O, чем Ni [269, 270], что обуславливает активность кобальта в превращении диоксида углерода.

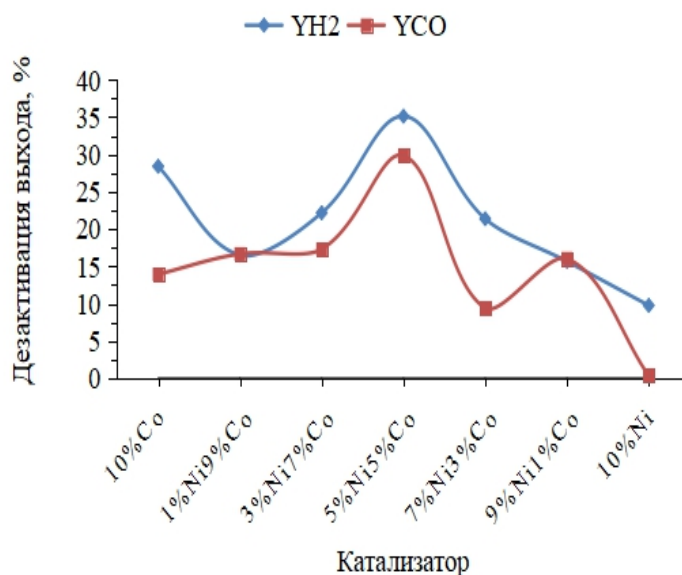


Рисунок 42 - Сравнение степени дезактивации серии монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом пропитки в течение 2-12 часов при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 42 видно, что дезактивация достигает наибольшего значения на 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ образце. Показано, что среди синтезированных составов самая низкая степень дезактивации у монометаллического 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора. Зависимость, приведенная на рисунке 42 аналогична диаграмме активности показанной на рисунке 22 Из полученных данных по изучению активности серии биметаллических катализаторов можно сделать вывод о том, что чем выше активность катализатора, тем ниже стабильности. В работе Al-Fatesh и др. [244] установлена такая же зависимость.

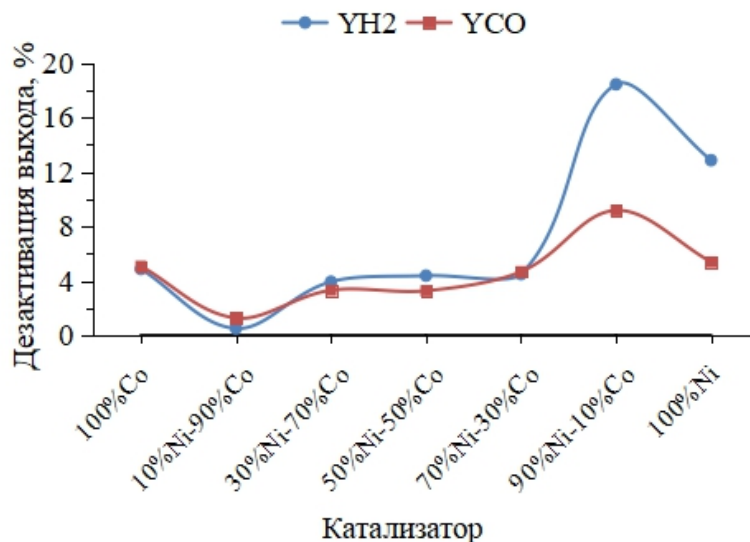


Рисунок 43 - Сравнение степени дезактивации на серии монометаллических Ni, Co и биметаллических Ni-Co катализаторов, приготовленных методом СВС в течение 2-12 часов при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 43 видно, что самым стабильным является катализатор состава 10%Ni-90%Co, а по мере увеличения количества никеля в составе биметаллического катализатора активность падает, будучи самой низкой для количества 90%Ni-10%Co, приготовленного методом СВС. Это может быть связано с Co, который имеет более сильное сродство к образованию O*, чем Ni, поэтому Co снижает зауглероживание катализатора [269, 270].

Из сравнения рисунков 42 и 43 видно, что почти все катализаторы, полученные методом СВС, имеют лучшую стабильность, чем катализаторы, полученные методом пропитки. Только при соотношении Ni:Co=9:1 дезактивация выхода водорода в случае пропитки ниже на 2,8%, чем при методе СВС. Дезактивация выхода на 10%Ni/θ-Al₂O₃ на монометаллическом катализаторе, приготовленном, методом пропитки, ниже, чем на 10%Ni-90%Co методом СВС. С помощью РФА показано, изменение металлического сплава смешанного типа на металлический сплав с гранецентрированным кубическим типом для 10%Ni/θ-Al₂O₃, что благоприятно влияет на стабильность.

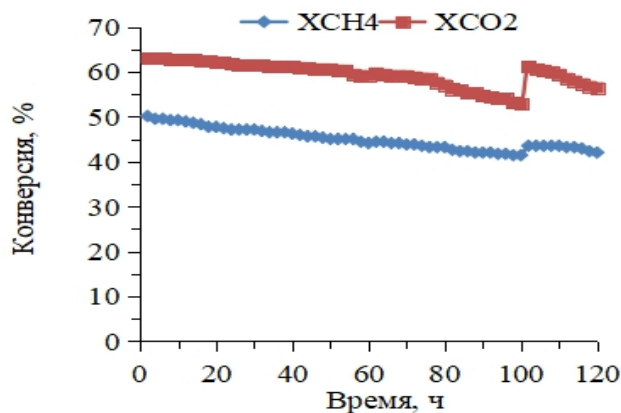


Рисунок 44 - Исследование стабильности биметаллического 10%Ni-90%Co катализатора, приготовленного методом СВС в течение 120 часов при 700°C, CH₄:CO₂:Ar=1:1:1 и объемной скорости газов 6000 ч⁻¹

Из рисунка 44 видно, что в течение 120 часов на 10%Ni-90%Co катализаторе, приготовленного методом СВС незначительно изменяются показатели стабильности. В первые 2 часа конверсия CH₄ и CO₂ составила 50,2 и 63,1%, а через 100 часов она падает до 41,4 и 52,9%. Степень дезактивации CH₄ и CO₂ составила 17,5 и 16,2% в течение 100 часов, а дезактивация монометаллического 10%Ni/θ-Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки, составила 17,6 и 11,4%, соответственно. Сравнивая свежие и отработанные 4 катализатора, приготовленные методом пропитки и СВС, определено, что на 10%Ni/θ-Al₂O₃ катализаторе после 100 часов работы образовалось много кокса, а также объём и масса повысились примерно в 5 раз, а на 10%Ni-90%Co катализаторе после 120 часов работы внешних изменений не наблюдалось, как и в объёме и массе. Через 100 часов проведена регенерация катализатора в токе H₂ со скоростью 40 мл/мин, T=700°C в течение 1 часа для восстановления активности катализаторов. После восстановления конверсия CH₄ и CO₂ повышалась до 43,5 и 61,3%, соответственно и катализатор стабильно проработал еще 20 часов. В тоже время на 10%Ni/θ-Al₂O₃ катализаторе после восстановления в H₂, показатели конверсии CH₄ и CO₂ почти не менялись. Это значит, что после восстановления в H₂ 10%Ni-90%Co катализатор, приготовленный методом СВС может восстановить активность, а 10%Ni/θ-Al₂O₃ катализатор, приготовленный методом пропитки, не восстанавливает активность.

Учитывая все аспекты, такие как стоимость и сложность производства катализатора, снижение активности катализатора после длительного использования, возможность восстановления активности и сложности катализатора и т.д., мы считаем, что 10%Ni-90%Co катализатор, приготовленный методом СВС является более подходящим для промышленных условий.

Таким образом, определено, что оптимальные количества воды при приготовлении катализаторов методом СВС составляет для 100%Ni - 26мл, 100%Co - 39мл и 50%Ni-50%Co - 32,5мл. При соотношении активных элементов Ni:Co= 1:1 самым активным является 50%Ni-50%Co катализатор с соотношением Ni-Co:мочевина=0,67:1 при использовании которого конверсия CH₄ и CO₂ составили 63,4 и 78,7%. Проведено сравнение активности и стабильности Ni, Co и Ni-Co катализаторов, приготовленных методами пропитки и СВС. Установлено, что монометаллический 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатор, приготовленный методом пропитки более активен, чем монометаллический 100%Ni приготовленный методом СВС. Активность 100%Co катализатора, приготовленного методом СВС выше, чем у 10%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки. В случае биметаллических катализаторов активность 5%Ni-5%Co/ θ -Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки выше, чем 50%Ni-50%Co катализатора, приготовленного методом СВС. Исследование стабильности монометаллического 10%Ni/ θ -Al₂O₃ катализатора, приготовленного методом пропитки в течение 100 часов показало, что конверсия CH₄ и CO₂ изменяется от 73,3 и 76,6 до 60,4 и 67,9%, соответственно. Изучение стабильности биметаллического 10%Ni-90%Co катализатора, приготовленного методом СВС в течение 100 часов показало, что конверсия CH₄ и CO₂ изменилась от 50,2 и 63,1 до 41,4 и 52,9%.

Заключение

На основе анализа литературных и экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Разработана серия $10\%Ni/\theta-Al_2O_3$, $9\%Ni-1\%Co/\theta-Al_2O_3$, $7\%Ni-3\%Co/\theta-Al_2O_3$, $5\%Ni-5\%Co/\theta-Al_2O_3$, $3\%Ni-7\%Co/\theta-Al_2O_3$, $1\%Ni-9\%Co/\theta-Al_2O_3$, $10\%Co/\theta-Al_2O_3$ катализаторов, приготовленных традиционным методом пропитки по влагоемкости и серия $100\%Ni$, $90\%Ni-10\%Co$, $70\%Ni-30\%Co$, $50\%Ni-50\%Co$, $30\%Ni-70\%Co$, $10\%Ni-90\%Co$, $100\%Co$ катализаторов, приготовленных современным методом СВС для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ.

2. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы физико-химическими методами и испытаны в сухом риформинге метана при $700^\circ C$. Результаты ПЭМ показали, что наименьшие размеры кристаллитов оксида металла были обнаружены для монометаллического $10\%Co/\theta-Al_2O_3$ и $10\%Ni/\theta-Al_2O_3$ образцов. В биметаллических катализаторах методом РФА было обнаружено образование фаз Co-Ni-шпинели и оксидного сплава.

3. Установлено, что среди биметаллических составов высокая начальная активность обнаружена на $5\%Ni-5\%Co/\theta-Al_2O_3$ катализаторе с конверсией CH_4 и CO_2 75 и 82% соответственно при $700^\circ C$. Однако, активность быстро снижалась с течением времени, при этом, согласно данным РФА, происходит фазовый переход оксида металла шпинельного типа в структуру смешанного металла Co-Ni гранецентрированного кубического типа.

4. Определено, что наиболее стабильным является монометаллический $10\%Ni/\theta-Al_2O_3$ катализатор, для которого выход водорода все еще снижался с 56 до 45% в течение 100 ч при одновременном превращении смешанного оксида Co-Ni на металлический сплав гранецентрированного кубического типа.

5. Установлено, что для каталитической конверсии биогаза в синтез-газ на разработанных катализаторах наиболее оптимальными условиями являются: $T=900^\circ C$, $CH_4:CO_2:Ar=1:1:1$ и объемная скорость газов 6000 ч^{-1} .

6. Впервые установлена стабильность $10\%Ni-90\%Co$, приготовленного методом СВС в конверсии биогаза в синтез-газ в течение 100 часов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Holmen A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // *Catalysis Today*. –2009.– Vol. 142(1–2). P. 2–8.
- 2 Ross J.R.H., van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Seshan K. The catalytic conversion of natural gas to useful products // *Catalysis Today*. –1996. – Vol.30. (1–3). – P.193–199.
- 3 Raja R., Ratnasamy P. Direct conversion of methane to methanol // *Applied Catalysis A: General*. –1997.– Vol. 158(1–2). – P. L7–L15.
- 4 Herman R.G., Sun Q., Shi C., Klier K., Wang C.–B., Hu H., Wachs L.E., Bhasin M. M. Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of methane to formaldehyde // *Catalysis Today*. –1997.– Vol. 37(1). – P. 1–14.
- 5 Schweer D., Mieczko L., Baerns M. OCM in a fixed-bed reactor: limits and perspectives // *Catalysis Today*. –1994.– Vol. 21(2–3). – P. 357–369.
- 6 Pak S., Qiu P., Lunsford J. H. Elementary reactions in the oxidative coupling of methane over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ and Mn/Na₂WO₄/MgO catalysts // *Journal of Catalysis*. –1998.– Vol. 179(1). – P. 222–230.
- 7 Guo X., Fang G., Li G., Ma H., Fan H., Yu L., Bao X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen // *Science*. –2014.– Vol. 344(6184). – P. 616–619.
- 8 Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // *Applied Catalysis A: General*. –1999.– Vol. 188(1-2). – P. 53–67.
- 9 Weckhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I // *Journal of Catalysis*. –1998.– Vol. 175(2). – P. 338–346.
- 10 Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene // *Journal of Catalysis*. –1997.– Vol. 169(1). – P. 347–358.
- 11 Zhumabek M., Kaumenova G., Xanthopoulou, G. Vekinis G., Tungatarova S., Baizhumanova T., Kazhdenbek B., Zhang X. Synthesis gas production by partial or dry reforming of alkanes and biogas reforming on new composite materials prepared by solution combustion synthesis // 22ndConf. Process Integration. Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES19.– Crete, 2019. – PRES19.0425.
- 12 Xanthopoulou G., Tungatarova S., Karanasios K., Baizhumanova T., Zhumabek M., Kaumenova G., Kazhdenbek B., Zhang X. Composite materials prepared by combustion synthesis method for oxidative conversion and dry reforming of methane // 26th North American Catalysis Society Meeting NAM26. – Chicago, 2019. –P-107.

13 Байжуманова Т.С., Чжан С., Тунгатарова С.А., Мурзин Д.Ю., Жумабек М. Способ приготовления катализатора для получения синтез газа // Патент на полезную модель №5701. Оpubл. в Бюл. № 52 от 25.12.20 г.

14 Zhang J., Wang H., Dalal A. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Journal of Catalysis*. –2007.– Vol. 249(2). –P. 300–310.

15 Budiman A.W., Song S.H., Chang T.S., Shin C.H., Choi M.J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development[J]. // *Catalysis Surveys from Asia*. –2012.– Vol. 16(4). – P. 183–197.

16 Kang D., Lim H.S., Lee J.W. Enhanced catalytic activity of methane dry reforming by the confinement of Ni nanoparticles into mesoporous silica[J]. // *International journal of Hydrogen energy*. –2017.– Vol. 42(16). – P. 11270–11282.

17 Rostrup-Nielsen J.R. New aspects of syngas production and use // *Catalysis Today*, –2000.– Vol. 63(2-4). – P. 159–164.

18 Kikuchi E. Membrane reactor application to hydrogen production // *Catalysis Today*. –2000.– Vol. 56(1-3). – P. 97–101.

19 Garcia L. French R., Czernik S., Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition // *Applied Catalysis A: General*. –2000.– Vol. 201(2). – P. 225–239.

20 Kikuchi E. Membrane reactor application to hydrogen production // *Catalysis Today*. –2000.– Vol. 56(1-3). – P. 97–101.

21 Uemiya S., Sato N., Ando H., Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor // *Applied catalysis*. –1990.– Vol. 67(1). – P. 223–230.

22 Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Nørskov J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam-and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. –2002.– Vol. 47. –P. 65–139.

23 Tsipouriari V.A., Efstathiou A.M., Zhang Z.L., Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts // *Catalysis today*. –1994.– Vol. 21(2–3). – P. 579–587.

24 Gaddalla A.M., Sommer M.E., Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts // *Chemical Engineering Science*. –1989.– Vol. 44(12). – P. 2825–2829.

25 Choudhary T.V., Choudhary V.R. Energy-efficient syngas production through catalytic oxy-methane reforming reactions // *Angewandte Chemie International Edition*. –2008.– Vol. 47(10). – P. 1828–1847.

26 Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics // *Applied Catalysis A: General*. – 1996.– Vol. 142(1). – P. 97–122.

27 Das S., Shah M., Gupta R.K., Bordoloi A. Enhanced dry methane reforming over Ru decorated mesoporous silica and its kinetic study // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2019.– Vol. 29. – P. 240–253.

28 Ruocco C., de Caprariis B., Palma V., Petruccio A., Ricca A., Scarsella M., De Filippis P. Methane dry reforming on Ru perovskites, AZrRuO₃: Influence of

preparation method and substitution of A cation with alkaline earth metals // Journal of CO₂ Utilization. –2019.– Vol. 30. – P. 222–231.

29 Zhou H., Zhang T., Sui Z., Zhu Y.-A., Han C., Zhu K., Zhou X. A single source method to generate Ru-Ni-MgO catalysts for methane dry reforming and the kinetic effect of Ru on carbon deposition and gasification // Applied Catalysis B: Environmental. –2018.– Vol. 233. – P. 143–159.

30 Singha R.K., Yadav A., Shukla A., Kumar M., Bal R. Low temperature dry reforming of methane over Pd-CeO₂ nanocatalyst // Catalysis Communications. –2017.– Vol. 92. – P. 19–22.

31 Yue L., Li J., Chen C., Fu X., Gong Y., Xia X., Wang H. Thermal-stable Pd@mesoporous silica core-shell nanocatalysts for dry reforming of methane with good coke-resistant performance // Fuel. –2018.– Vol. 218. – P. 335–341.

32 Soria M.A., Mateos-Pedrero C., Rodríguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Catalytic steam reforming of methane under conditions of applicability with Pd membranes over supported Ru catalysts // Catalysis Today. –2011.– Vol. 171(1). – P. 126–131.

33 De Caprariis B., de Filippis P., Palma V., Petrullo A., Ricca A., Ruocco C., Scarsella M. Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides BaZr_(1-x)MexO₃ for methane dry reforming // Applied Catalysis A: General. –2016.– Vol. 517. – P. 47–55.

34 Wang F., Wang Y., Zhang L., Zhu J., Han B., Fan W., Shi W. Performance enhancement of methane dry reforming reaction for syngas production over Ir/Ce_{0.9}La_{0.1}O₂-nanorods catalysts // Catalysis Today. –2019.– Vol. 355. – P. 502–511.

35 Wang F., Xu L., Yang J., Zhang J., Zhang L., Li H., Zhao Y., Li H.X., Wu K., Xu G.Q., Chen W. Enhanced catalytic performance of Ir catalysts supported on ceria-based solid solutions for methane dry reforming reaction // Catalysis Today. –2017.– Vol. 281. – P. 295–303.

36 Xanthopoulou G., Tungatarova S., Karanasios K., Baizhumanova T., Zhumabek M., Kazhdenbek B., Zhang X. Composite materials prepared by combustion synthesis method for oxidative conversion and dry reforming of methane // 26th North American Catalysis Society Meeting NAM26. Chicago, 2019. –P. 107.

37 Zhang X., Zhumabek M., Xanthopoulou G., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Murzin D. Production of syngas over Al-Co-Mg-Mn catalyst prepared by solution combustion synthesis method // 5th Intern. Congress on Catalysis for Biorefineries Catbior. Turku, 2019 – P. 229.

38 Zhang X., Кажденбек Б., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на Al-Co-Mg-Mn катализаторах // Химические технологии функциональных материалов. Матер. V Межд. Рос.-Каз. науч.-практ. конф., Казахского национального университета им. аль-Фараби. Новосибирск, 2019. – С. 149–150.

39 Turap Y., Wang I., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W. Co–Ni alloy supported on CeO₂ as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2020.– Vol. 45(11). – P. 6538–6548.

40 Zhang X., Zheksenbaeva Z.T., Sarsenova R.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zhevnikitskiy S.I. Oxide Ni-Cu catalysts for the purification of exhaust gases// 23rd Conference process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction PRES20, – Xi'an – 2020.

41 Marinho A.L.A., Rabelo-Neto R.C., Epron F., Bion N., Toniolo F.S., Noronha F. B. Embedded Ni nanoparticles in CeZrO₂ as stable catalyst for dry reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2019– Vol. 268. – P. 118387.

42 Tsoukalou A., Imtiaz Q., Kim S. M., Abdala P. M., Yoon S., Müller C. R. Dry-reforming of methane over bimetallic Ni–M/La₂O₃ (M = Co, Fe): The effect of the rate of La₂O₂CO₃ formation and phase stability on the catalytic activity and stability // *Journal of Catalysis*. –2016.– Vol.343. – P. 208–214.

43 Ferreira-Aparicio P., Márquez-Alvarez C., Rodríguez-Ramos I., Schuurman Y., Guerrero-Ruiz A., Mirodatos C.A transient kinetic study of the carbon dioxide reforming of methane over supported Ru catalysts // *Journal of Catalysis*. –1999.– Vol. 184(1). – P. 202–212.

44 Kehres J., Jakobsen J.G., Andreasen J.W., Wagner J.B., Liu H., Molenbroek A., Sehested J., Chorkendorff I., Vegge T. Dynamical Properties of a Ru/MgAl₂O₄ Catalyst during Reduction and Dry Methane Reforming // *The Journal of Physical Chemistry C*. –2012.– Vol. 116(40). – P. 21407–21415.

45 Tspouriri V.A., Efstathiou A.M., Zhang Z.L., Verykios X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts // *Catalysis Today*. –1994.– Vol. 21(2–3). – P. 579–587.

46 Verykios X. Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. –2003.– Vol. 255(1). – P. 101–111.

47 Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* –2014.– Vol. 43(22). – P. 7813–7837.

48 Zhang Z.L., Tspouriri V.A., Efstathiou A.M., Verykios X.E. Reforming of Methane with Carbon Dioxide to Synthesis Gas over Supported Rhodium Catalysts // *Journal of Catalysis*. –1996.– Vol. 158(1). – P. 51–63.

49 Carrara C., Múnera J., Lombardo E.A., Cornaglia L.M. Kinetic and Stability Studies of Ru/La₂O₃ Used in the Dry Reforming of Methane // *Topics in Catalysis*. – 2008.– Vol. 51(1–4). – P. 98–106.

50 Qin D., Lapszewicz J. Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals // *Catalysis Today*. –1994.– Vol. 21(2–3). – P. 551–560.

51 Tokunaga O., Ogasawara S. Reduction of carbon dioxide with methane over Ni-catalyst // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. –1989.– Vol. 39(1). – P. 69–74.

52 Verykios X. Mechanistic aspects of the reaction of CO₂ reforming of methane over Rh/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. –2003.– Vol. 255(1). – P. 101–111.

53 Yang M., Papp H. CO₂ reforming of methane to syngas over highly active and stable Pt/MgO catalysts // *Catalysis Today*. –2006.– Vol. 115(1–4). – P. 199–204.

54 Tomishige K., Kanazawa S., Suzuki K., Asadullah M., Sato M., Ikushima K., Kunimori K. Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂: comparison between Ni and Pt catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2002.– Vol. 233(1–2). – P. 35–44.

55 Solymosi F., Kutstan G., Erdohelyi A. Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals // *Catalysis Letters*. –1991.– Vol. 11(2). – P. 149–156.

56 Pawelec B., Damyanova S., Arishtirova K., Fierro J.L.G., Petrov L. Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂ // *Applied Catalysis A: General*. –2007.– Vol. 323. – P. 188–201.

57 García-Diéguez M., Pieta I.S., Herrera M.C., Larrubia M.A., Alemany L.J. RhNi nanocatalysts for the CO₂ and CO₂+H₂O reforming of methane // *Catalysis Today*. – 2011.– Vol. 172(1). – P. 136–142.

58 Steinhauer B., Kasireddy M.R., Radnik J., Martin A. Development of Ni-Pd bimetallic catalysts for the utilization of carbon dioxide and methane by dry reforming // *Applied Catalysis A: General*. –2009.– Vol. 366(2). – P. 333–341.

59 Hou Z., Yashima T. Small amounts of Rh-promoted Ni catalysts for methane reforming with CO₂ // *Catalysis Letters*. –2003.– Vol. 89(3/4). – P. 193–197.

60 Menegazzo F., Signoretto M., Pinna F., Canton P., Pernicone N. Optimization of bimetallic dry reforming catalysts by temperature programmed reaction // *Applied Catalysis A: General*. –2012.– Vol. 439–440. – P. 80–87.

61 García-Diéguez M., Pieta I.S., Herrera M.C., Larrubia M.A., Alemany L.J. RhNi nanocatalysts for the CO₂ and CO₂+H₂O reforming of methane // *Catalysis Today*. – 2011.– Vol. 172(1). – P. 136–142.

62 Faroldi B.M., Lombardo E.A., Cornaglia L.M. Surface properties and catalytic behavior of Ru supported on composite La₂O₃–SiO₂ oxides // *Applied Catalysis A: General*. –2009.– Vol. 369(1–2). – P. 15–26.

63 Wang C., Sun N., Zhao N., Wei W., Zhao Y. Template-free preparation of bimetallic mesoporous Ni-Co-CaO-ZrO₂ catalysts and their synergetic effect in dry reforming of methane // *Catalysis Today*. –2017.– Vol. 281. – P. 268–275.

64 Bellido J.D.A., De Souza J.E., M'Peko J.C., Assaf E.M. Effect of adding CaO to ZrO₂ support on nickel catalyst activity in dry reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. –2009.– Vol. 358(2). – P. 215–223.

65 Bachiller-Baeza B., Mateos-Pedrero C., Soria M.A., Guerrero-Ruiz A., Rodemerck U., Rodríguez-Ramos I. Transient studies of low-temperature dry reforming of methane over Ni-CaO/ZrO₂-La₂O₃ // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2013.– Vol. 129. – P. 450–459.

66 Kassymkan K., Zhang X., Sarsenova R.O., Zheksenbaeva Z.T., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Catalytic processing of natural gas into olefins // 23rd Conference process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction PRES20, – Xi'an – 2020.

67 De la Cruz-Flores V.G., Martinez-Hernandez A., Gracia-Pinilla M.A. Deactivation of Ni-SiO₂ catalysts that are synthesized via a modified direct synthesis method during the dry reforming of methane // Applied Catalysis A: General. –2020.– Vol.594. – P. 117455.

68 Zhang X., Maki-Arvela P., Palonen H., Murzin D.Y., Aubakirov Y.A., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Catalytic reforming of methane into synthesis-gas // VI Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов». 2020, Алматы, С. 185–189.

69 Khoja A.H., Tahir M., Amin N.A.S., Javed A., Mehran M.T. Kinetic study of dry reforming of methane using hybrid DBD plasma reactor over La₂O₃ co-supported Ni/MgAl₂O₄ catalyst // International Journal of Hydrogen Energy. –2020.– Vol. 45(22). – P. 12256–12271.

70 Al-Fatesh A.S., Naem M.A., Fakeeha A.H., Abasaheed A.E. Role of La₂O₃ as promoter and support in Ni/γ-Al₂O₃ catalysts for dry reforming of methane // Chinese Journal of Chemical Engineering. –2014.– Vol. 22(1). – P. 28–37.

71 Bach V.R., de Camargo A.C., de Souza T.L., Cardozo-Filho L., Alves H.J. Dry reforming of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalysts: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019.– Vol. 45(8). – P. 5252–5263.

72 Zhang Q., Feng X., Liu J., Zhao L., Song X., Zhang P., Gao L. Hollow hierarchical Ni/MgO-SiO₂ catalyst with high activity, thermal stability and coking resistance for catalytic dry reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. –2018.– Vol. 43(24). – P. 11056–11068.

73 Zhang L., Zhang Q., Liu Y., Zhang Y. Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method // Applied Surface Science. – 2016.– Vol. 389. – P. 25–33.

74 Tu P.H., Le D.N., Dao T.D., Tran Q.T., Doan T.C.D., Shiratori Y., Dang C.M. Paper-structured catalyst containing CeO₂-Ni flowers for dry reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. –2019.– Vol. 45(36). – P. 18363-18375.

75 Han K., Yu W., Xu L., Deng Z., Yu H., Wang F. Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over Ni@ SiO₂@ CeO₂ catalyst // Fuel. –2021.– Vol. 291. – P. 120182.

76 Padi S. P., Shelly L., Komarala E.P., Schweke D., Hayun S., Rosen B.A. Coke-free methane dry reforming over nano-sized NiO-CeO₂ solid solution after exsolution // Catalysis Communications. –2020.– Vol. 138. – P. 105951.

77 Khajenoori M., Rezaei M., Meshkani F. Dry reforming over CeO₂ -promoted Ni/MgO nano-catalyst: Effect of Ni loading and CH₄/CO₂ molar ratio // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. –2015.– Vol. 21. – P. 717–722.

78 Du X., Zhang D., Gao R., Huang L., Shi L., Zhang J. Design of modular catalysts derived from NiMgAl-LDH@m-SiO₂ with dual confinement effects for dry reforming of methane // *Chemical Communications*. –2013.– Vol. 49(60). – P. 6770.

79 Guo Y.H., Xia C., Liu B.S. Catalytic properties and stability of cubic mesoporous La_xNi_yO_z/KIT-6 catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Chemical Engineering Journal*. –2014.– Vol. 237. – P. 421–429.

80 Odedairo T., Chen J., Zhu Z. Metal–support interface of a novel Ni–CeO₂ catalyst for dry reforming of methane // *Catalysis Communications*. –2013.– Vol. 31. – P. 25–31.

81 Li S., Gong J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions // *Chem. Soc. Rev.*. –2014.– Vol. 43(21). – P. 7245–7256.

82 Bitter J.H., Seshan K., Lercher J.A. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts // *Journal of Catalysis*. –1998.– Vol. 176(1). – P. 93–101.

83 Ferreira-Aparicio P., Rodríguez-Ramos I., Anderson J., Guerrero-Ruiz A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2000.– Vol. 202(2). – P. 183–196.

84 Hu Y.H., Ruckenstein E. Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas // *Catalysis Reviews*. –2002.– Vol. 44(3). – P. 423–453.

85 Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –1998.– Vol. 170(1). – P. 177–187.

86 Gronchi P., Mazzocchia C., Del Rosso R. Carbon dioxide reaction with methane on La₂O₃ supported Rh catalysts // *Energy Conversion and Management*. –1995.– Vol. 36(6–9). – P. 605–608.

87 Tsipouriari V.A., Efstathiou A.M., Zhang Z.L., Verykios X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported Rh catalysts // *Catalysis Today*. –1994.– Vol. 21(2–3). – P. 579–587.

88 Nakamura J., Aikawa K., Sato K., Uchijima T. 4.20 The role of support in methane reforming with CO₂ over rhodium catalysts // *Studies in Surface Science and Catalysis*. –1994.– Vol. 90. – P. 495–500.

89 Hu Y.H., Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. –2004.– Vol. 35(49). – P. 297–345.

90 Guzzi L., Erdohelyi A. *Catalysis for alternative energy generation* // Springer Science Business. –2012.

- 91 Osaki T., Mori T. Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts // *Journal of Catalysis*. –2001.– Vol. 204(1). – P. 89–97.
- 92 Chang J., Park S., Chon H. Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –1996.– Vol. 145(1–2). – P. 111–124.
- 93 Wang S., Lu G. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. –1998.– Vol. 19(3–4). – P. 267–277.
- 94 Zhang S., Muratsugu S., Ishiguro N., Tada M. Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane // *ACS Catalysis*. –2013.– Vol. 3(8). – P. 1855–1864.
- 95 Dias J.A., Assaf J. Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane // *Catalysis Today*. –2003.– Vol. 85(1). – P. 59–68.
- 96 Regalbuto John (2007). *Catalyst Preparation: science and engineering*. CRC Press. ISBN 978–0–8493–7088–5.
- 97 De Jong, Krijn (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Wiley. ISBN 978–3–527–32040–0.
- 98 Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. (1999). *Preparation of solid catalysts*. Wiley. ISBN 978–3–527–29826–6.
- 99 Schubert, Ulrich. and Hüsing, Nicola. (2012) *Synthesis of inorganic materials* Weinheim: Wiley-VCH, page 161
- 100 O'Donoghue M. (1983). *A guide to man-made gemstones*. Great Britain: Van Nostrand Reinhold Company. pp. 40–44. ISBN 0–442–27253–7.
- 101 Hanaor D.A.H., Chironi I., Karatchevtseva I., Triani G., Sorrell C.C. "Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide" // *Advances in Applied Ceramics*. –2012.– Vol. 111 (3). – P. 149–158.
- 102 Hench L.L. West. "The sol-gel process" // *Chemical Reviews*. –1990.– Vol. 90. – P. 33–72.
- 103 Brinker C.J., Scherer G.W. (1990). *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. academic press. ISBN 978–0–12–134970–7.
- 104 Klein L. (1994). *Sol-gel optics: Processing and Applications*. Springer Verlag. ISBN 978–0–7923–9424–2.
- 105 Malik M.A., Wani M.Y., Hashim M.A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2012.– Vol. 5(4). – P. 397–417.
- 106 Aboonahr Shiraz M.H., Rezaei M., Meshkani F. Microemulsion synthesis method for preparation of mesoporous nanocrystalline γ-Al₂O₃ powders as catalyst carrier for nickel catalyst in dry reforming reaction // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2016.– Vol. 41(15). – P. 6353–6361.

107 Shiraz M.H.A., Rezaei M., Meshkani F. Preparation of nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts with the microemulsion method for dry reforming of methane // The Canadian Journal of Chemical Engineering. –2016.– Vol. 94(6). – P. 1177–1183.

108 Usman M., Daud W.M.A.W. Microemulsion based synthesis of Ni/MgO catalyst for dry reforming of methane // RSC Advances. –2016.– Vol. 6(44). – P. 38277–38289.

109 Aboonasr Shiraz M.H., Rezaei M., Meshkani F. Ni catalysts supported on nano-crystalline aluminum oxide prepared by a microemulsion method for dry reforming reaction // Research on Chemical Intermediates. –2016.– Vol. 42(8). – P. 6627–6642.

110 Shiraz M.H.A., Rezaei M., Meshkani F. The effect of promoters on the CO₂ reforming activity and coke formation of nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by microemulsion method // Korean Journal of Chemical Engineering. –2016.– Vol. 33(12). – P. 3359–3366.

111 Чжан С., Аугалиев Д., Элайдар Е., Қазыбекқызы Н., Советбек Е. Производство синтез-газа на никелевом катализаторе, полученного методом горения в растворе // VII Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» – Новосибирск, 2021.

112 Zhumabek M., Zhang X., Xanthopoulou G., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Murzin D., Vekinis G., Begimova G. Biogas reforming over Mg-Mn-Al-Co catalyst prepared by solution combustion synthesis method // 5th Intern. Conf. Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-5, Crete, 2019. – P. 199–200.

113 Xanthopoulou G., Tungatarova S., Vekinis G., Baizhumanova T., Zhumabek M., Kaumenova G., Kazhdenbek B., Zhang X., Murzin D. Production of synthesis gas from biogas on composite materials prepared by combustion synthesis method // 7th Intern. Conf. on Sustainable Solid Waste Management, Heraklion, 2019. – P. 42.

114 Liddell, H.G., Jones, H.S., McKenzie, R. A. Greek-english lexicon // Clarendon Press. –1925.– Vol. 2.

115 Zhu X., Huo P., Zhang Y., Liu C. Characterization of argon glow discharge plasma reduced Pt/Al₂O₃ catalyst // Industrial Engineering Chemistry Research. –2006.– Vol. 45(25). – P. 8604–8609.

116 Wang Z., Zhao Y., Cui L., Du H., Yao P., Liu C. CO₂ reforming of methane over argon plasma reduced Rh/Al₂O₃ catalyst: a case study of alternative catalyst reduction via non-hydrogen plasmas // Green Chemistry. –2007.– Vol. 9(6). – P. 554.

117 Liu C., Vissokov G.P., Jang B. W.L. Catalyst preparation using plasma technologies // Catalysis Today. –2002.– Vol. 72(3–4). – P. 173–184.

118 Liu C., Zou J., Yu K., Cheng D., Han Y., Zhan J., Jang B. W.L. Plasma application for more environmentally friendly catalyst preparation // Pure and Applied Chemistry. –2006.– Vol. 78(6). – P. 1227–1238.

- 119 Cheng D., Zhu X., Ben Y., He F., Cui L., Liu C. Carbon dioxide reforming of methane over Ni/Al₂O₃ treated with glow discharge plasma // *Catalysis Today*. –2006.– Vol. 115(1–4). – P. 205–210.
- 120 Bodrov I.M., Apepbaum L.O., Kinetics of the reaction of methane with carbon dioxide on a nickel surface // *Kinetics and Catalysis*. –1967.– Vol. – P. 8,379–382.
- 121 Efstathiou A.M., Kladi A., Tsipouriari V.A., Verykios X.E. Reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over supported rhodium catalysts // *Journal of Catalysis*. –1996.– Vol. 158(1). – P. 64–75.
- 122 Rostrupnielsen J. CO₂-Reforming of methane over transition metals // *Journal of Catalysis*. –1993.– Vol. 144(1). – P. 38–49.
- 123 Nakamura J., Aikawa K., Sato K., Uchijima T. Role of support in reforming of CH₄ with CO₂ over Rh catalysts // *Catalysis Letters*. –1994.– Vol. 25(3–4). – P. 265–270.
- 124 Bitter J.H., Seshan K., Lercher J.A. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts // *Journal of Catalysis*. –1998.– Vol. 176(1). – P. 93–101.
- 125 Luntz A.C., Harris J. CH₄ dissociation on metals: a quantum dynamics model // *Surface Science*. –1991.– Vol. 258(1–3). – P. 397–426.
- 126 Seets D.C., Wheeler M.C., Mullins C.B. Mechanism of the dissociative chemisorption of methane over Ir(110): trapping-mediated or direct // *Chemical Physics Letters*. –1997.– Vol. 266(5–6). – P. 431–436.
- 127 Van Santen R.A., Neurock M. Concepts in theoretical heterogeneous catalytic reactivity // *Catalysis Reviews*. –1995.– Vol. 37(4). – P. 557–698.
- 128 Ceyer S.T., Yang Q.Y., Lee M.B., Beckerle J.D., Johnson A.D. The mechanism for the dissociation of methane on a nickel catalyst // *Studies in Surface Science and Catalysis*. –1988.– Vol. – P. 51–66.
- 129 Solymosi F. The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces // *Journal of Molecular Catalysis*. –1991.– Vol. 65(3). – P. 337–358.
- 130 Segner J., Campbell C.T., Doyen G., Ertl G. Catalytic oxidation of CO on Pt (111): The influence of surface defects and composition on the reaction dynamics // *Surface Science*. –1984.– Vol. 138(2–3). – P. 505–523.
- 131 McCrary J.H., McCrary G.E., Chubb T.A., Nemecek J.J., Simmons D.E. An experimental study of the CO₂ CH₄ reforming-methanation cycle as a mechanism for converting and transporting solar energy // *Solar Energy*. –1982.– Vol. 29(2). – P. 141–151.
- 132 Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity // *Applied Catalysis A: General*. –1996.– Vol. 142(1). – P. 73–96.

- 133 Fan M.S., Abdullah A.Z., Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // *ChemCatChem*. –2009.– Vol. 1(2). – P. 192–208.
- 134 Verykios X. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2003.– Vol. 28(10). – P. 1045–1063.
- 135 Bradford M.C.J., Vannice M.A. CO₂ reforming of CH₄ // *Catalysis Reviews*. – 1999.– Vol. 41(1). – P. 1–42.
- 136 Wang S., Lu G.Q., Millar G.J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the Art // *Energy & Fuels*. –1996.– Vol. 10(4). – P. 896–904.
- 137 Gadalla A. M., Bower B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂ // *Chemical Engineering Science*. –1988.– Vol. 43(11). – P. 3049–3062.
- 138 Zang J., Wang H., Dalal A. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Journal of Catalysis*. –2007.– Vol. 249(2). – P. 300–310.
- 139 Pakhare, D., Spivey, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chemical Society Reviews*, –2014.– Vol. 43(22) . – P. 7813-7837.
- 140 Li Y., Wang Y., Zang X., Mi Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2008.– Vol. 33(10). – P. 2507–2514.
- 141 Trimm D.L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions // *Catalysis Today*. –1997.– Vol. 37(3). – P. 233–238.
- 142 Trimm D. Catalysts for the control of coking during steam reforming // *Catalysis Today*. –1999.– Vol. 49(1–3). – P. 3–10.
- 143 Figueiredo J. Gasification of carbon deposits on nickel catalysts // *Journal of Catalysis*. –1975.– Vol. 40(2). – P. 154–159.
- 144 Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., Rostrup-Nielsen J.R., Sehested J., Helveg S. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations // *Physical Review B*. –2006.– Vol. 73(11). – P. 115419.
- 145 Trimm D.L. The formation and removal of coke from nickel catalyst // *Catalysis Reviews*. –1977.– Vol. 16(1). – P. 155–189.
- 146 Hao Z., Zhu Q., Jiang Z., Hou B., Li H. Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed // *Fuel Processing Technology*. –2009.– Vol. 90(1). – P. 113–121.
- 147 Al-Fatish A.S.A., Ibrahim A.A., Fakeeha A.H., Soliman M.A., Siddiqui M.R. H., Abasaed A.E. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2009.– Vol. 364(1–2). – P. 150–155.

148 Benggaard H.S., Nørskov J.K., Sehested J., Clausen B.S., Nielsen L.P., Molenbroek A.M., Rostrup-Nielsen J.R. Steam reforming and graphite formation on Ni Catalysts // *Journal of Catalysis*. –2002.– Vol. 209(2). – P. 365–384.

149 Lercher J.A., Bitter J.H., Hally W., Niessen W., Seshan K. Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming // *Studies in Surface Science and Catalysis*. –1996.– Vol. – P. 463–472.

150 Kim J.H., Suh D.J., Park T.J., Kim K.L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni–alumina aerogel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2000.– Vol. 197(2). – P. 191–200.

151 Liu S., Guan L., Li J., Zhao N., Wei W., Sun Y. CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO₂ composites // *Fuel*. –2008.– Vol. 87(12). – P. 2477–2481.

152 Tang S., Ji L., Lin J., Zeng H.C., Tan K. L., Li K. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol–gel-made Ni/γ-Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors // *Journal of Catalysis*. –2000.– Vol. 194(2). – P. 424–430.

153 Liu H., Li S., Zhang S., Chen L., Zhou G., Wang J., Wang X. Catalytic Performance of Monolithic Foam Ni/SiC Catalyst in Carbon dioxide Reforming of Methane to Synthesis Gas // *Catalysis Letters*. –2007.– Vol. 120(1–2). – P. 111–115.

154 Frusteri F., Spadaro L., Arena F., Chuvilin A. TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane // *Carbon*. –2002.– Vol. 40(7). – P. 1063–1070.

155 Juan-Juan J., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J. Nickel catalyst activation in the carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. – 2009.– Vol. 355(1–2). – P. 27–32.

156 Lee J.H., Lee E.G., Joo O.S., Jung K.D. Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. –2004.– Vol. 269(1–2). – P. 1–6.

157 Zhang J., Wang H., Dalai A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Applied Catalysis A: General*. –2008.– Vol. 339(2). – P. 121–129.

158 Wu T., Zhang Q., Cai W., Zhang P., Song X., Sun Z., Gao L. Phyllosilicate evolved hierarchical Ni- and Cu–Ni/SiO₂ nanocomposites for methane dry reforming catalysis // *Applied Catalysis A: General*. –2015.– Vol. 503. – P. 94–102.

159 Gould T.D., Montemore M.M., Lubers A.M., Ellis L.D., Weimer A.W., Falconer J.L., Medlin J.W. Enhanced dry reforming of methane on Ni and Ni-Pt catalysts synthesized by atomic layer deposition // *Applied Catalysis A: General*. – 2015.– Vol. 492. – P. 107–116.

160 Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General*. –1996.– Vol. 144(1–2). – P. 111–120.

161 Alipour Z., Rezaei M., Meshkani F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al₂O₃ in dry reforming of methane // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. –2014.– Vol. 20(5). – P. 2858–2863.

162 Li S., Gong J. Strategies for improving the performance and stability of Ni-based catalysts for reforming reactions // *Chem. Soc. Rev.*. –2014.– Vol. 43(21). – P. 7245–7256.

163 De Miguel S.R., Vilella I.M.J., Maina S.P., San José-Alonso D., Román-Martínez M.C., Illán-Gómez M.J. Influence of Pt addition to Ni catalysts on the catalytic performance for long term dry reforming of methane // *Applied Catalysis A: General*. – 2012.– Vol. 435–436. – P. 10–18.

164 Gálvez M.E., Albarazi A., Da Costa P. Enhanced catalytic stability through non-conventional synthesis of Ni/SBA-15 for methane dry reforming at low temperatures // *Applied Catalysis A: General*. –2015.– Vol. 504. – P. 143–150.

165 Kaydouh M.N., El Hassan N., Davidson A., Casale S., El Zakhem H., Massiani P. Highly active and stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by a “two solvents” method for dry reforming of methane // *Microporous and Mesoporous Materials*. –2016.– Vol. 220. – P. 99–109.

166 Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismsgilov Z.R., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2014.– Vol. 481. – P. 104–115.

167 Nematollahi B., Rezaei M., Lay E.N., Khajenoori M. Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation // *Journal of Natural Gas Chemistry*. –2012.– Vol. 21(6). – P. 694–702.

168 Souza M.M.V., Schmal M. Combination of carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane over supported platinum catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2003.– Vol. 255(1). – P. 83–92.

169 Nematollahi B., Rezaei M., Khajenoori M. Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2011.– Vol. 36(4). – P. 2969–2978.

170 García-Diéguez M., Pieta I.S., Herrera M.C., Larrubia M.A., Alemany L.J. RhNi nanocatalysts for the CO₂ and CO₂+H₂O reforming of methane // *Catalysis Today*. –2011.– Vol. 172(1). – P. 136–142.

171 Mitran G., Chen S., Seo D.K. Role of oxygen vacancies and Mn⁴⁺/Mn³⁺ ratio in oxidation and dry reforming over cobalt-manganese spinel oxides // *Molecular Catalysis*. –2019.– Vol. 483. – P. 110704.

172 Eshghi J., Haghghi M., Sajjadi S.M. Sol-gel synthesis of Co-W promoted NiAl₂O₄ Spinel Nanocatalyst Used in Combined Reforming of Methane: influence of

tungsten content on catalytic activity and stability // *Ceramics International*. –2018.– Vol. 45(4). – P. 4596–4608.

173 Nuñez Meireles M., Alonso J.A., Fernández Díaz M.T., Cadús L.E., Agüero F.N. Ni particles generated in situ from spinel structures used in ethanol steam reforming reaction // *Materials Today Chemistry*. –2020.– Vol. 15. – P. 100213.

174 Alabi W.O., Sulaiman K.O., Wang H., Hu Y., Patzig C. Effect of spinel inversion and metal-support interaction on the site activity of Mg-Al-Ox supported Co catalyst for C reforming of CH₄ // *Journal of CO₂ Utilization*. –2020.– Vol. 37. – P. 180–187.

175 Sikander U., Samsudin M.F., Sufian S., KuShaari K., Kait C.F., Naqvi S.R., Chen W.H. Tailored hydrotalcite-based Mg-Ni-Al catalyst for hydrogen production via methane decomposition: Effect of nickel concentration and spinel-like structures // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2018.– Vol. 44(28). – P. 14424–14433.

176 Padi S.P., Shelly L., Komarala E.P., Schweke D., Hayun S., Rosen B.A. Coke-free methane dry reforming over nano-sized NiO-CeO₂ solid solution after exsolution // *Catalysis Communications*. –2020.– Vol. 138. – P. 105951.

177 Franken T., Terreni J., Borgschulte A., Heel A. Solid solutions in reductive environment – A case study on improved CO₂ hydrogenation to methane on cobalt based catalysts derived from ternary mixed metal oxides by modified reducibility // *Journal of Catalysis*. –2020.– Vol. 382. – P. 385–394.

178 Zeng S., Zhang X., Fu X., Zhang L., Su H., Pan H. Co/Ce_xZr_{1-x}O₂ solid-solution catalysts with cubic fluorite structure for carbon dioxide reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2013.– Vol. 136–137. – P. 308–316.

179 Lu Y., Jiang S., Wang S., Zhao Y., Ma X. Effect of the addition of Ce and Zr over a flower-like NiO-MgO (111) solid solution for CO₂ reforming of methane // *Journal of CO₂ Utilization*. –2018.– Vol. 26. – P. 123–132.

180 Guo T., Du J., Wu J., Li J. Enhanced properties of solid solution (CeZr)₂O₇ modified with metal oxides for catalytic oxidation of low-concentration methane // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. –2017.– Vol. 25(2). – P. 187–192.

181 Chen Y., Ren J. Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts. Effect of Ni-Al₂O₃ interactions // *Catalysis Letters*. –1994.– Vol. 29(1–2). – P. 39–48.

182 Valderrama G., Kiennemann A., Goldwasser M.R. Dry reforming of CH₄ over solid solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃ // *Catalysis Today*. –2008.– Vol. 133–135. – P. 142–148.

183 Zhang Q., Wang M., Zhang T., Wang Y., Tang X., Ning P. A stable Ni/SBA-15 catalyst prepared by the ammonia evaporation method for dry reforming of methane // *RSC Advances*. –2015.– Vol. 5(114). – P. 94016–94024.

184 Hu Y.H., Ruckenstein E. The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO₂ reforming of CH₄ // *Catalysis Letters*. –1997.– Vol. 43(1/2). – P. 71–77.

185 Li Z., Mo L., Kathiraser Y., Kawi S. Yolk–satellite–shell structured Ni–Yolk@Ni@SiO₂ nanocomposite: superb catalyst toward methane CO₂ reforming reaction // ACS Catalysis. –2014.– Vol. 4(5). – P. 1526–1536.

186 Zhang J., Wang H., Dalai A. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // Journal of Catalysis. –2007.– Vol. 249(2). – P. 300–310.

187 Turap Y., Wang I., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W. Co–Ni alloy supported on CeO₂ as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane // International Journal of Hydrogen Energy. –2020.– Vol. 45(11). – P. 6538–6548.

188 Wang H., Dong X., Zhao T., Yu H., Li M. Dry reforming of methane over bimetallic Ni-Co catalyst prepared from La(Co_xNi_{1-x})_{0.5}Fe_{0.5}O₃ perovskite precursor: Catalytic activity and coking resistance // Applied Catalysis B: Environmental. –2019.– Vol. 245. – P. 302–313.

189 Kim S.M., Abdala P.M., Margossian T., Hosseini D., Foppa L., Armutlulu A., Müller C. Cooperativity and dynamics increase the performance of nife dry reforming catalysts // Journal of the American Chemical Society. –2017.– Vol. 139(5). – P. 1937–1949.

190 Theofanidis S.A., Galvita V.V., Poelman H., Marin G.B. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe // ACS Catalysis. –2015.– Vol. 5(5). – P. 3028–3039.

191 Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F. Dry Reforming of methane: influence of process parameters - a review // Renew. Sust. Energy Rev. –2015.– Vol. 45. – P. 710–744.

192 Wei C., Wang M., Fu Q., Dai C., Huang R., Bao Q. Temporal characteristics of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) in the Megacity Shanghai, China: Association with Air Pollutants and Meteorological Conditions // Atmosph. Res. –2020.– Vol. 235. – P. 104759.

193 Estifae P., Haghghi M., Babaluo A.A., Rahemi N., Fallah J. M. The beneficial use of non-thermal plasma in synthesis of Ni/Al₂O₃–MgO nanocatalyst used in hydrogen production from reforming of CH₄/CO₂ greenhouse gases. J. // Power Sour. –2014.– Vol. 257. – P. 364–373.

194 Movasati A., Alavi S.M., Mazloom G. Dry reforming of methane over CeO₂–ZnAl₂O₄ supported Ni and Ni-Co nano-catalysts // Fuel. –2019.– Vol. 236. – P. 1254–1262.

195 Aramouni N.A.K., Zeaiter J., Kwapinski W., Leahy J.J., Ahmad M.N. Eclectic trimetallic Ni–Co–Ru catalyst for the dry reforming of methane // Int. J. Hydrogen Energy. –2020.– Vol. 45(35). – P. 17153–17163.

196 Turap Y., Wang I., Fu T., Wu Y., Wang Y., Wang W. Co–Ni Alloy supported on CeO₂ as a bimetallic catalyst for dry reforming of methane // Int. J. Hydrogen Energy. –2020.– Vol. 45(11). – P. 6538–6548.

197 Aramouni N.A.K., Touma J.G., Tarboush B.A., Zeaiter J., Ahmad M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis Review. *Renew. Sust // Energy Rev.* –2018.– Vol. 82. – P. 2570–2585.

198 Sajjadi S.M., Haghghi M., Rahmani F. Dry reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over MgO-promoted Ni–Co/Al₂O₃–ZrO₂ nanocatalyst: effect of MgO addition via sol–gel method on catalytic properties and hydrogen yield // *J. Sol–Gel Sci. Technol.* –2014.– Vol. 70. – P. 111–124.

199 Wang Y., Chen K.S., Mishler J., Cho S.C., Adroher X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research // *Appl. Energy.* –2011.– Vol. 88(4). – P. 981–1007.

200 Midilli A., Dincer I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2008.– Vol. 33(16). – P. 4209–4222.

201 Foppa L., Silaghi M.C., Larmier K., Comas-Vives A. Intrinsic reactivity of Ni, Pd and Pt surfaces in dry reforming and competitive reactions: insights from first principles calculations and microkinetic modeling simulations // *J. Catal.* –2016.– Vol. 343. – P. 196–207.

202 Siang T.J., Singh S., Omoregbe O., Bach L.G., Phuc N.H.H., Vo D.V.N. Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst // *J. Energy Inst.* –2018.– Vol. 91(5). – P. 683–694.

203 Adans Y.F., Ballarini A.D., Martins A.R., Coelho R.E., Carvalho L.S. Performance of nickel supported on γ -Alumina obtained by aluminum recycling for methane dry reforming // *Catal. Lett.* –2017.– Vol. 147(8). – P. 2057–2066.

204 Pakhare D., Spivey J. A Review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. *Chem. Soc. Rev.* –2014.– Vol. 43(22). – P. 7813–7837.

205 Wei J., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts // *J. Catal.* –2004.– Vol. 224(2). – P. 370–383.

206 Barrientos J., Lualdi M., Suárez París R., Montes V., Boutonnet M., Järås S., CO methanation over TiO₂-supported nickel catalysts: a carbon formation study // *Appl. Catal. A: Gen.* –2015.– Vol. 502. – P. 276–286.

207 Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A. Carbon capacious Ni–Cu–Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition // *Appl. Catal. A: Gen.* –2003.– Vol. 247(1). – P. 51–63.

208 Han X., Yang J., Guo H., Qin Z., Zhao S., Lu Y., Li Z., Ren J. Mechanism studies concerning carbon deposition effect of CO methanation on Ni-based catalyst through DFT and TPSR methods // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2016.– Vol. 41(20). – P. 8401–8411.

209 Feng F., Song G., Xiao J., Shen L., Pisupati S.V. Carbon deposition on Ni-based catalyst with TiO₂ as additive during the syngas methanation process in a fluidized bed reactor // *Fuel.* –2019.– Vol. 235. – P. 85–91.

210 Wolfbeisser A., Klötzer B., Mayr L., Rameshan R., Zemlyanov D., Bernardi J., Föttinger K., Rupprechter G. Surface modification processes during methane decomposition on Cu-promoted Ni-ZrO₂ catalysts // *Catal. Sci. Techn.* –2015.– Vol. 5(2). – P. 967–978.

211 Meng F., Li Z., Ji F., Li M. Effect of ZrO₂ on catalyst structure and catalytic methanation performance over Ni-based catalyst in slurry-bed reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2015.– Vol. 40(29). – P. 8833–8843.

212 Khalighi R., Bahadoran F., Panjeshahi M.H., Zamaniyan A., Tahouni N. High catalytic activity and stability of X/CoAl₂O₄ (X = Ni, Co, Rh, Ru) catalysts with no Observable Coke Formation Applied in the Autothermal Dry Reforming of Methane Lined on Cordierite Monolith Reactors // *Microp. Mesop. Mat.* –2020.– Vol. 305. – P. 110371.

213 Al-Fatesh A.S., Abu-Dahrieh J.K., Atia H., Armbruster U., Ibrahim A.A., Khan W.U., Abasaheed A.E., Fakeeha A.H. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al₂O₃-ZrO₂ supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2019.– Vol. 44(39). – P. 21546–21558.

214 Jalali R., Rezaei M., Nematollahi B., Baghalha M. Preparation of Ni/MeAl₂O₄-MgAl₂O₄ (Me=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg) nanocatalysts for the syngas production via combined dry reforming and partial oxidation of methane. *Renew // Energy.* –2020.– Vol. 149. – P. 1053–1067.

215 Zhu Y., Jin N., Liu R., Sun X., Bai L., Tian H., Ma X., Wang X. Bimetallic BaFe₂MA₉O₁₉ (M=Mn, Ni, and Co) hexaaluminates as oxygen carriers for chemical looping dry reforming of methane // *Appl. Energy.* –2020.– Vol. 258. – P. 114070.

216 Li X., Ai J., Li W., Li D. Ni-Co Bimetallic Catalyst for CH₄ reforming with CO₂ // *Front. Chem. Eng. in China.* –2010.– Vol. 4(4). – P. 476–480.

217 Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* –2005.– Vol. 232(2). – P. 268–275.

218 Nagaoka K., Takanabe K., Aika K. Influence of the reduction temperature on catalytic activity of Co/TiO₂ (anatase-type) for high pressure dry reforming of methane // *Appl. Catal. A.* –2003.– Vol. 255. – P. 13–21.

219 Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* –2005.– Vol.232. – P. 268–275

220 San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M.J., M.C. Román-Martínez Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A Gen.* –2009.– Vol.371. – P. 54–59.

221 San José-Alonso D., Illán-Gómez M.J., Román-Martínez M.C. Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2013.– Vol. 38(5). – P. 2230–2239.

222 Rahbar Shamskar F., Rezaei M., Meshkani F. The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted Co-precipitated Ni–Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. –2017.– Vol. 42(7). – P. 4155–4164.

223 Touahra F., Chebout R., Lerari D., Halliche D., Bachari K. Role of the nanoparticles of Cu-Co alloy derived from perovskite in dry reforming of methane // *Energy*. –2019.– Vol. 171. – P. 465–474.

224 Ali S., Khader M.M., Almarri M.J., Abdelmoneim A.G. Ni-based nanocatalysts for the dry reforming of methane // *Catal. Today*. –2019.– Vol. 243. – P. 26–37.

225 Cao K., Gong M., Yang J., Cai J., Chu S., Chen Z., Shan B., Chen R. Nickel catalyst with atomically-thin meshed cobalt coating for improved durability in dry reforming of methane // *J. Catal.* –2019.– Vol. 373. – P. 351–360.

226 Ni J., Chen L., Lin J., Kawi S. Carbon deposition on borated alumina supported nano-sized ni catalysts for dry reforming of CH₄ // *Nano Energy*. –2012.– Vol. 1(5). – P. 674–686.

227 Sengupta S., Ray K., Deo G. Effects of modifying Ni/Al₂O₃ catalyst with cobalt on the reforming of CH₄ with CO₂ and cracking of CH₄ reactions // *Int. J. Hydrogen Energy*. –2014.– Vol. 39(22). – P. 11462–11472.

228 Le T.A., Kim T.W., Lee S.H., Park E.D. CO and CO₂ Methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases // *Korean J. Chem. Eng.* –2017.– Vol. 34(12). – P. 3085–3091.

229 Nakatsugawa H., Jeong H.M., Kim R.H., Gomi N. Thermoelectric properties of Pb doped [Ca₂CoO_{3.1}]_{0.62}CoO₂. In 2006 25th International Conference on Thermoelectrics. –2007.– P. 689–692.

230 Casado P. G., Rasines I. The series of spinels Co_{3–s}Al_sO₄ (0 < s < 2): study of Co₂AlO₄ // *Journal of solid state chemistry*. –1984.– Vol. 52. – P. 187–190.

231 Sasaki S., Fujino K., Takeuchi Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and atomic scattering factors of their constituent atoms // *Proceedings of the Japan Academy. Series B*. –1979.– Vol. 55. – P. 43–48.

232 Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. I. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Journal of Catalysis*. –2005.– Vol. 232. – P. 268–275.

233 Bandyopadhyay J., Gupta K.P. Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and Grüneisen parameter of nickel // *Cryogenics*. –1977.– Vol. 17. – P. 345–347.

234 Husson E., Repelin Y. Structural studies of transition aluminas. Theta alumina // *European journal of solid state and inorganic chemistry*. –1996.– Vol. 33. – P. 1223–1231.

235 Feret F.R., Roy D., Boulanger C. Determination of alpha and beta alumina in ceramic alumina by X-ray diffraction // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. –2000.– Vol. 55. – P. 1051–1061.

236 Picard J.P., Baud G., Besse J.P., Chevalier R. Croissance cristalline et étude structurale de Co_3O_4 // *Journal of the Less Common Metals*. –1980.– Vol. 75. – P. 99–104.

237 Al-Fatesh A.S., Abu-Dahrieh J.K., Atia H., Armbruster U., Ibrahim A.A., Khan W.U., Fakeeha A.H. Effect of pre-treatment and calcination temperature on Al_2O_3 - ZrO_2 supported Ni-Co catalysts for dry reforming of methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. –2019.– Vol. 44. – P. 21546–21558.

238 Le T.A., Kim T.W., Lee S.H., Park E.D. CO and CO_2 methanation over Ni catalysts supported on alumina with different crystalline phases // *Korean Journal of Chemical Engineering*. –2017.– Vol. 34. – P. 3085–3091.

239 Kim J.H., Suh D.J., Park T.J., Kim K.L. Effect of metal particle size on coking during CO_2 reforming of CH_4 over Ni–alumina aerogel catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2000.– Vol. 197(2). – P. 191–200.

240 Xu Z., Li Y., Zhang J., Chang L., Zhou R., Duan Z. Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH_4/CO_2 reforming // *Applied Catalysis A: General*. –2001.– Vol. 210(1–2). – P. 45–53.

241 Sarsenova R.O., Ilyassova O., Zhang X., Abdishaki K., Kassymbekova D.A., Zhangozhina E.N., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Selective catalytic oxidation and steam oxygen conversion of methane into synthesis gas // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. – 2020. – Vol. 3(441). – P. 96–103.

242 Zhang X., Zheksenbaeva Z.T., Sarsenova R.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Zhevnikskiy S.I., Oxide Ni-Cu catalysts for the purification of exhaust gases // *Chemical Engineering Transactions*. – 2020.– Vol. 81. – P. 925–930.

243 Kassymkan K., Zhang X., Sarsenova R.O., Zheksenbaeva Z.T., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S., Catalytic processing of natural gas into olefins // *Chemical Engineering Transactions*. – 2020.– Vol. 81. – P. 1057–1062.

244 Zhang X., Komashko L., Erkibaeva M.K., Aidarova A.O., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Catalytic processing of propane into important petrochemical products // *Известия НАН РК. Серия химии и технологии. News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. – 2020. – Vol. 3(441). – P. 110–119.

245 Talasbayeva N., Kazhdembek B., Zhang X., Kaumenova G.N., Xanthopoulou G., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Catalytic conversion of methane into syngas and ethylene // *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*. – 2019. – Vol. 3(435). – P. 6–12.

- 246 Ginsburg J.M., Piña J., El Solh T., De Lasa H.I. Coke formation over a nickel catalyst under methane dry reforming conditions: thermodynamic and kinetic models // *Industrial & engineering chemistry research*. –2005.– Vol. 44(14). – P. 4846–4854.
- 247 Cao K., Gong M., Yang J., Cai J., Chu S., Chen Z., Shan B., Chen R. Nickel catalyst with atomically-thin meshed cobalt coating for improved durability in dry reforming of methane // *Journal*. –2019. – Vol. 373. – P. 351–360.
- 248 Siang T.J., Singh S., Omoregbe O., Bach L.G., Phuc N.H.H., Vo D.V.N. Hydrogen production from CH₄ dry reforming over bimetallic Ni–Co/Al₂O₃ catalyst // *Journal of the Energy Institute*. –2018.– Vol. 91(5). – P. 683–694.
- 249 Andonova S., De Ávila C.N., Arishtirova K., Bueno J.M.C., Damyanova S. Structure and redox properties of Co promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for oxidative steam reforming of ethanol // *Applied Catalysis B: Environmental*. –2011.– Vol. 105. – P. 346–360.
- 250 Chary K.V., Rao P.V.R., Rao V.V. Catalytic functionalities of nickel supported on different polymorphs of alumina // *Catalysis Communications*. –2008.– Vol. 9(5). – P. 886–893.
- 251 Murzin D.Y., *Engineering Catalysis // De Gruyter*. –2013.
- 252 Wu Z., Yang B., Miao S., Liu W., Xie J., Lee S., Pellin M.J., Xiao D., Su D., Ma D. Lattice strained Ni-Co alloy as a high-performance catalyst for catalytic dry reforming of methane // *ACS Catalysis*. –2019.– Vol. 9(4). – P. 2693–2700.
- 253 Bang S., Hong E., Baek S.W., Shin C.H. Effect of acidity on Ni catalysts supported on P-modified Al₂O₃ for dry reforming of methane // *Catalysis Today*. – 2018.– Vol. 303. – P. 100–105.
- 254 Liu H., Wierzbicki D., Debek R., Motak M., Grzybek T., Da Costa P., Gálvez M. E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures // *Fuel*. –2016.– Vol. 182. – P. 8–16.
- 255 Krishnamoorthy K., Sudhakaran M.S.P., Pazhamalai P., Mariappan V.K., Mok Y.S., Kim S.J. A highly efficient 2D siloxene coated Ni foam catalyst for methane dry reforming and an effective approach to recycle the spent catalyst for energy storage applications // *Journal of Materials Chemistry A*. –2019.– Vol. 7(32). – P. 18950–18958.
- 256 Ding M., Yang Y., Li Y., Wang T., Ma L., Wu C. Impact of H₂/CO ratios on phase and performance of Mn-modified Fe-based Fischer Tropsch synthesis catalyst // *Applied energy*. –2013.– Vol. 112. – P. 1241–1246.
- 257 Ni J., Chen L., Lin J., Kawi S. Carbon deposition on borated alumina supported nano-sized Ni catalysts for dry reforming of CH₄ // *Nano Energy*. –2012.– Vol. 1(5). – P. 674–686.
- 258 Zhang X., Maki-Arvela P., Palonen H., Murzin D.Y., Aubakirov Y.A., Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Catalytic reforming of methane into synthesis-gas // *Materials Today: Proceedings*. – 2020.– Vol. 31. – P. 595–597.

259 Zhang X., Vajglová Z., Mäki-Arvela P., Peurla M., Palonen H., Murzin D., Tungatarova S., Baizhumanova T., Aubakirov Y., Mono- and bimetallic Ni Co catalysts in dry reforming of methane // *ChemistrySelects*. – 2021.– Vol. 6. – P.3424–3434.

260 Roh H.S., Jun K.W., Park S.E. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. –2003.– Vol. 251(2). – P. 275–283.

261 Tran N.T., Van Le Q., Van Cuong N., Nguyen T.D., Phuc N.H.H., Phuong P.T., Monir, U. Quang, A.A. Sumaiya, D.T. Abidin, Z. Nanda, S., Vo D.V.N. La-doped cobalt supported on mesoporous alumina catalysts for improved methane dry reforming and coke mitigation // *Journal of the Energy Institute*. –2020.– Vol. 93(4). – P. 1571–1580.

262 Xanthopoulou G., Thoda O., Metaxa E.D., Vekinis G., Chronos A. Influence of atomic structure on the nano-nickel-based catalyst activity produced by solution combustion synthesis in the hydrogenation of maleic acid // *Journal of Catalysis*. – 2017.– Vol. 348. – P. 9–21.

263 Jain S.R., Adiga K.C., Verneker V.P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures // *Combustion and flame*. 1981.– Vol. 40. – P. 71–79.

264 Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Manukyan K.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chemical Reviews*. –2016.– Vol. 116(23). – P. 14493–14586.

265 Zhang J. Wang, H. Dalai A.L. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* –2007.– Vol. 249. – P. 300–310.

266 Luisetto I., Tuti S., Di Bartolomeo E. Co and Ni supported on CeO₂ as selective bimetallic catalyst for dry reforming of methane // *International journal of hydrogen energy*. –2012.– Vol. 37(21). – P. 15992–15999.

267 Horlyck J., Lawrey C., Lovell E.C., Amal R., Scott J. Elucidating the impact of Ni and Co loading on the selectivity of bimetallic NiCo catalysts for dry reforming of methane // *Chemical Engineering Journal*. –2018.– Vol. 352. – P. 572–580.

268 Ruckenstein E., Wang H.Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts[J] // *Journal of Catalysis*. – 2002.– Vol. 205(2). – P. 289–293.

269 Guo X., Liu H., Wang B., Wang Q., Zhang R. Insight into C+ O (OH) reaction for carbon elimination on different types of CoNi (111) surfaces: a DFT study // *RSC Advances*. –2015.– Vol.5(26). – P. 19970–19982.

270 Zhu Y.A., Chen D., Zhou X.G., Yuan W.K. DFT studies of dry reforming of methane on Ni catalyst // *Catalysis Today*. –2009.– Vol. 148(3–4). – P. 260–267.