Казахский Национальный Университет им. аль-Фараби

УДК 665.71;547.211;661.961.623 На правах рукописи

КАУМЕНОВА ГҮЛЬНАР НҰРБОЛАТҚЫЗЫ

Разработка композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Отечественный научный консультант:
доктор химических наук,
профессор Тунгатарова С.А.

Зарубежный научный консультант:
доктор химических наук, профессор Института нанонауки и нанотехнологий национального центра научных исследований Демокритос, г. Афины, Греция
Ксандопуло Г.Г.

Республика Казахстан
Алматы, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ 4
ОПРЕДЕЛЕНИЯ 5
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 6
ВВЕДЕНИЕ 7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12
1.1 Основы растворного горения 12
1.2 Влияние содержания топлива при горении растворов 15
1.3 Методы получения синтез-газа из метана 19
1.3.1 Паровая конверсия метана 19
1.3.2 Углекислотная конверсия метана 20
1.3.3 Парциальное окисление метана 23
1.4 Применение катализаторов, синтезированных методом горения растворов, в парциальном окислении метана 26
1.5 Катализаторы для получения этилена из метана 27
2ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 29
2.1 Реактивы и газы 29
2.2 Приготовление катализаторов 30
2.2.1 Приготовление катализаторов методом горения растворов 30
2.2.2 Приготовление катализаторов методом пропитки 31
2.2.3 Приготовление керамических блочных катализаторов сотовой структуры 31
2.3 Исследование процесса окислительного превращения метана 32
2.3.1 Проточно-каталитическая установка ПКУ-1 32
2.3.2 Хроматографический анализ 35
2.4 Физико-химические методы исследования катализаторов 36
2.4.1 Рентгенофазовый анализ 36
2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия 38
2.4.3 Сканирующая электронная микроскопия 38
2.4.4 Определение удельной поверхности 38
2.4.5 Термопрограммированное восстановление 39
3РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 41
3.1 Парциальное окисление метана в синтез-газ на Al – Co – Mg - Mn катализаторах 41
3.2 Сухой риформинг и окислительная конверсия метана в синтез-газ в присутствии Ni – Co – Mg – Ce катализаторов 52
3.3 Парциальное окисление метана в синтез-газ на La – Mg – Mn – Ni - Al катализаторах 56
3.4 Сухой риформинг метана в синтез-газ вприсутствии Co – Mg композиционных материалов 65
3.5 Получение синтез-газа в процессе парциального окисления и углекислотной конверсии метана на Ni – Cr – Al – Mg катализаторах 74
3.6 Окислительная конденсация метана в этилен на La – Ce – Mg

катализаторах 94
3.7 Окислительная конденсация метана в этилен на K - Mn катализаторах 99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 107

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 моноксида 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.

Композитные материалы – это материалы, изготовленные из двух или более составных материалов со значительно отличающимися физическими или химическими свойствами, которые при объединении дают материал с характеристиками, отличными от индивидуальных компонентов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

СВС - самораспространяющийся высокотемпературный синтез
SCS - solution combustion synthesis (синтез посредством горения растворов)
УКМ - углекислотная конверсия метана
ПОМ - парциальное окисление метана
ПКК - парокислородная конверсия
К - конверсия
В - выход
S - селективность
τ - время контакта
ч - час
с - секунда
нм - нанометр
мл - миллилитр
W - объемная скорость
Т - температура
$S_{уд}$ - удельная поверхность
РФА - рентгенофазовый анализ
ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия
СЭМ -сканирующая электронная микроскопия
БЭТ - метод Брунауэра-Эммета-Теллера
БДХ - метод Баррета - Джойнера - Халенды
ТПВ - термопрограммированное восстановление
ГХ - газовая хроматография
ПКУ - проточная каталитическая установка
ИРС - исходная реакционная смесь
КРС - конечная реакционная смесь
ОКМ - окислительная конденсация метана

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ.

Актуальность темы исследования. Мировые запасы нефти с каждым днем сокращаются за счет непрерывной добычи и их переработки с использованием самых современных технологий. Ученые всего мира ищут различные виды сырья и способы использования огромных ресурсов природного газа в качестве замены нефти. В связи с этим значительное внимание уделяется природным и попутным газам как альтернативному источнику сырья для нефтехимической промышленности.

В последние годы проблема поиска возобновляемых видов топлива стала весьма актуальной в связи с дефицитом запасов нефти. В двадцать первом веке человечество сталкивается с глобальной проблемой - изменения климата Земли в результате роста концентрации парниковых газов в атмосфере. В настоящее время человечество ощущает действие парникового эффекта. Проблема парниковых газов и их сокращение тесно связано с энергетической безопасностью, стабильностью глобальных энергетических рынков и устойчивого развития каждого государства и мирового сообщества в целом. Принято считать, что полное восстановление и смягчение последствий изменения климата в настоящее время невозможно, но необходимо принять меры по сокращению выбросов антропогенных парниковых газов. Изучение селективного окислительного превращения метана соответствует приоритетам развития Казахстана в использовании своих собственных углеводородов. По прогнозам насыщенные углеводороды не только сохранят, но и укрепят свои позиции в качестве сырья для получения ценных органических соединений и топливных композиций, которые будут способствовать возрождению национальной нефтехимической промышленности. Активация природного и попутного нефтяного газа (содержащего от 65 до 98% метана) для целевого одностадийного синтеза с использованием наноразмерных катализаторов является одной из наиболее актуальных и важных задач в области органического катализа.

Газоперерабатывающие заводы Казахстана в настоящее время занимаются в основном только очисткой газов от воды, примесей углекислого газа и сероводорода для их использования в бытовых целях. Поэтому существует большой экономический стимул в разработке эффективных катализаторов для превращения природного газа в ценные продукты. Природный газ распространен по всему миру (его больше, чем запасов нефти) и это позволяет избежать зависимости от стран-производителей нефти. Однако основным недостатком использования метана в качестве источника химических веществ и топлива является относительно низкая стоимость нефти в сочетании с высокой стоимостью хранения и транспортировки природного газа из удаленных резервуаров. До сих пор единственным экономически доступным путем преобразования метана в более ценные химические вещества является

производство синтез-газа. Получение синтез-газа из метана с использованием активных и стабильных катализаторов играет важную роль в химической и нефтехимической промышленности.

Метан – самый простой углеводород, существующий в огромном количестве на нашей планете. Он является основным компонентом природного газа с концентрацией до 90 - 95% по объему. Согласно ежегодному статистическому обзору World Energy - 2018, опубликованному British Petroleum (BP) в конце 2017 года, доказанные запасы природного газа в мире оцениваются в 193,5 трлн. кубометров. А в 2019 году запасы природного газа выросли до 196,9 трлн. кубометров. Казахстан занимает 15-е место в мире и 4-е место в СНГ по запасам природного газа. При сжигании для получения энергии природный газ производит примерно вдвое меньше выбросов углекислого газа (CO_2), чем уголь, поэтому расширение его использования во всем мире имеет решающее значение для сокращения выбросов CO_2. Газ при горении выделяет меньше загрязняющих веществ. Газ является идеальным, экономически эффективным партнером для возобновляемых источников энергии, таких как энергия ветра, солнечная энергия и гидроэнергетика, обеспечивая постоянный резервный источник энергии.

Перспективы развития мировой газоперерабатывающей промышленности связаны с созданием и внедрением новых каталитических экологически чистых технологий получения синтез-газа и углеводородов, основанных на производстве топливных смесей. В последние годы природный газ получил повышенное внимание в качестве сырья для химической промышленности. Первым шагом в преобразовании природного газа часто является целевое производство синтез-газа ($CO+H_2$) как экологически чистого современного топлива, а также дорогостоящих олефинов. Синтез-газ затем может быть в дальнейшем использован в различных нефтехимических синтезах (например, Фишера-Тропша) для производства ценных химических продуктов.

Проблема рациональной утилизации природных и попутных нефтяных газов и прекращение их сжигания в факелах является на сегодняшний день одной из острых и нерешенных экологических проблем. Особенно в условиях кризиса и резкого снижения цен на природные ресурсы как природный, так и попутный нефтяной газ можно рассматривать в качестве альтернативного источника получения ценных и очень дорогих на мировом рынке продуктов нефтехимии и органического синтеза.

Целью диссертационной работы является разработка эффективных и термостабильных катализаторов методом горения растворов для каталитического риформинга метана в углеводороды и синтез-газ.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- синтез катализаторов традиционным методом пропитки на воздухе, а также современным методом горения в растворе и изучение их свойств;

- определение оптимальных условий процесса путем изменения параметров процесса (температура, объемная скорость, соотношение компонентов реакционной смеси, содержание активной фазы), что позволяет

получить максимальный выход продукта в условиях рационального использования сырья и энергии;

- изучение свойств катализаторов различными физико-химическими методами с целью выявления факторов, определяющих активность и стабильность каталитических систем в непрерывном режиме;

- исследование активности, селективности, стабильности катализаторов в процессе каталитического риформинга метана в синтез-газ и углеводороды;

- выявление взаимосвязи каталитических и физико-химических свойств катализаторов.

Объекты исследования: метан, композитные материалы, катализаторы на основе синтеза посредством горения в растворе.

Предмет исследования: процесс каталитического риформинга метана в синтез-газ и углеводороды.

Методы исследования. В работе использованы методы испытания образцов в проточных условиях в реакторе с фиксированным слоем катализатора Свойства разработанных катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопий (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ). Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии (ГХ).

Научная новизна. Разработаны новые композиционные материалы для получения активных, эффективных и термостабильных катализаторов, приготовленных современным методом растворного горения для получения синтез-газа из метана.

- Впервые установлена стабильность Ni – Cr – Mg - Al систем, синтезированных методом горения в растворе. Установлено, что катализатор не снижает своей активности в течение 72 ч.

- Впервые установлены оптимальные соотношения Ni и Cr, Co и Mg, равные 5 : 1 и 3 : 2, обеспечивающие при определенных технологических режимах 98% превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

- Показано, что в случае добавления мочевины в состав катализаторов более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В этом случае образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

- Установлено образование CoB_2O_4, которое происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели.

- Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтеза горения растворов, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2.

Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными Государственными программами. Работа выполнялась в рамках проекта, финансируемой МОН РК: 0247/ГФ4 «Разработка новых композитных материалов методом синтеза в процессе горения для каталитического

риформинга метана в углеводороды и синтез-газ» (№ госрегистрации 0115РК00821, 2015-2017 гг.); ГФАР05132348 «Разработка современных модифицированных топлив и углеводородов различного назначения из газообразного природного сырья на композитных материалах нового поколения» (№ госрегистрации 0118РК00272, 2018-2020 гг.).

Основные положения, выносимые на защиту:

- метод приготовления активных и селективных катализаторов методом горения растворов для парциального окисления метана (ПОМ), углекислотной конверсии метана (УКМ) и окислительной конденсацией метана (ОКМ);
- оптимальные составы катализаторов для процессов окислительного превращения метана;
- состояние Ni и Co в составе центров, определяющих активность катализаторов;
- оптимальные условия проведения ПОМ, УКМ и ОКМ в присутствии композитных катализаторов.

Теоретическая и практическая значимость исследования. Уменьшение сжигания и утилизация природного газа в процессе парциального окисления метана и в особенности двух парниковых газов, представляющих альтернативный источник ценных химических продуктов, в процессе углекислотной конверсии является одной из наиболее важных экономических и экологических проблем. В результате выполнения исследований разработаны новые термически устойчивые высокоэффективные катализаторы нового поколения для селективного получения синтез-газа и углеводородов из CH_4.

Разработка новых наноразмерных катализаторов, а также оптимальных технологических условий получения синтез-газа и углеводородов в процессе неполной окислительной конверсии алканов, а также углекислотной конверсии метана является вкладом в фундаментальный и прикладной катализ.

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: Международная конференция студентов и молодых ученых «Фараби әлемі - 2017», КазНУ им. Аль-Фараби; III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 27-29 апреля 2017, НГТУ, Новосибирск; IV Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 12-13 апреля 2018, КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы; V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов», 16–18 мая 2019, НГТУ, Новосибирск; The 8th Asia-Pasific Congress on Catalysis, 4th-7th August, 2019, Bangkok,Thailand; V International conference «Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals» CRS-5, 2-6 September, 2019, Crete, Greece; XV International Symposium on Self-Propagating High-

Temperature Synthesis, 16-20 September, 2019, Moscow, Russia.XIV European Congress on Catalysis, EuropaCat 2019, 18 – 23 August, 2019 Aachen, Germany.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы были опубликованы в соавторстве в 17 публикациях, в том числе в 2 статьях в международных научных изданиях, входящим в базу данных Scopus и Thomson Reuters; в 4 статьях в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК; в 11 материалах международных и республиканских научных конференций. По результатам работы в соавторстве также получены 2 положительных решения по заявкам (Патенты на полезную модель).

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 117 страницах, содержит 13 таблиц, 77 рисунка. Список использованной литературы содержит 126 источников.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность научным руководителям д.х.н., профессору Тунгатаровой Светлане Александровне и д.х.н., профессору Xanthopoulou Galina за постоянную поддержку при выполнении данной работы, полезные советы и консультации. Автор также благодарит сотрудников сектора окислительного катализа Института топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского (Алматы), а также Комашко Л.В., Яскевича В.И., Григорьеву В.П. – за проведение физико-химических исследований, профессора G. Vekinis и сотрудников лаборатории современной керамики Института нанонауки и нанотехнологий Национального центра научных исследований Демокритос, (Афины, Греция) за помощь в проведении экспериментов и анализов.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Основы растворного горения

Развитие растворного горения для синтеза различных материалов связано с открытием самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который был открыт в 1967 году учёными Института структурной макрокинетики и материаловедения (ИСМАН) А.Г. Мержановым, И.П. Боровинской и В.М. Шкиро [1]. СВС технология - это новая разновидность горения, в котором твердые материалы являются конечными продуктами. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – экзотермический. Он происходит очень быстро вследствие самоподдерживающихся химических реакций. С годами СВС технология очень быстро развивалась, поскольку СВС обладал значительными преимуществами по сравнению с другими методами, а именно своей простотой и низкой стоимостью. Особенностью этого процесса является то, что тепло, которое необходимо для осуществления реакции, обеспечивается самой этой реакцией. Однако для инициирования процесса необходимо достичь температуры воспламенения [2,3].

С помощью СВС технологии получают разнообразные тугоплавкие неорганические соединения, интерметаллиды, катализаторы и металлургические порошки. Полученные продукты имеют высокое качество и не требуют дополнительной обработки. Первые разработки этого процесса осуществлялись в Черноголовке, Алматы, затем в Томске, Ереване, Киеве и др.. С 80-х годов исследование СВС распространилось по всему миру - в США, Японии, Польше, Китае, Италии, Испании. Первым из зарубежных исследователей обратил внимание на этот процесс основатель американской компании Kiserresearch Джой Кайзер. В своем обзоре «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез - советский метод получения керамических материалов» он написал о преимуществе этого метода [4].

С момента открытия реакций СВС были достигнуты большие успехи, развивались альтернативные пути СВС технологиий, такие как золь-гель [5], высокоэнергетическое измельчение [6] и т.д. Большинство из этих методов обычно требует многочисленных этапов синтеза, специального оборудования и энергозатратных мероприятий. Например, недостатком метода золь-гель является нестабильность золя во времени и чувствительность к колебаниям температуры (устраняются введением различных добавок), что затрудняет взаимодействие частиц с растворителем.

Для преодоления этих недостатков в середине 1980-х годов был разработан технически более простой одностадийный процесс, так называемый «solution combustion», что в переводе означает “ растворное горение” либо “синтез в процессе горения растворов” (SCS). Этот процесс является новым модифицированным методом в СВС технологии и был предложен впервые в 1988 году индийскими учёными J.J. Kingsley и K.C. Patil [7], которые синтезировали тонкодисперсные α-Al_2O_3, β-Al_2O_3 и алюминиевые шпинели,

такие как $MgAl_2O_4$, $CaAl_2O_4$, $LaAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$. Авторы в качестве окислителей использовали нитраты металлов, а в качестве востановителя использовали мочевину. Было выявлено, что во время окислительно-восстановительной реакции смесь исходных реагентов воспламеняется и в результате реакции образуются композитные материалы. Этот метод используется для получения оксидов металлов, а также для применения в разных областях промышленности. С этой целью систематически изучается состав, структура и их свойства.

В России в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН) и Московским институте стали и сплавов (МИСИС) профессор А.С. Рогачев проводил исследование механизма структурообразования в процессе горения при синтезе материалов [8]. В мире продукты, полученные по СВС технологии, широко применяются в различных отраслях промышленности в виде тугоплавких порошков, абразивных паст, азотированных керметов, огнеупорных изделий и покрытий, для утилизации вредных веществ; приготовления катализаторов; окрашивания полимеров и др. В университете Нотр-Дам (США) на факультете химической биомолекулярной инженерии профессор Мукасян А.С. проводит исследование кинетики и механизма быстропротекающих гетерогенных реакций синтезируемых наноматериалов [9]. Профессор Манукян Х.В. осуществляет синтез в режиме горения тонких двухмерных материалов [10].

В лаборатории современной керамики Института нанонауки и нанотехнологий Национального центра научных исследований Демокритос (Греция) под руководством профессора Г.Г. Ксандопуло проводятся исследования микроструктуры и свойств синтезированных композитных материалов, механизма протекания физико-химических процессов и динамики образования продуктов [11].

Профессор Токийского технологического университета О. Одавара (Япония) в своей работе с помощью СВС технологии синтезировал термиты, из которых изготавливаются детали и изделия для применения в авиационно-космической технике и освоении космоса [12]. В Индии проводятся исследования по горению растворов. Aruna S.T. с сотрудниками занимаются разработкой новых композитов в области материалов и технологий, а также ведут исследования в аэрокосмической области. Удивительно, что благодаря контролю параметров обработки, таких как запуск в микроволновом режиме, гравитация, исходные компоненты-предшественники и добавки к окислительно-восстановительным смесям, стало возможным получать наноразмерные оксидные, карбидные и нитридные материалы и композитные катализаторы с использованием метода горения растворов. По сравнению с другими методами для получения наноматериалов методом горения растворов не требуется проведения дополнительной обработки [13].

В Казахстане академик Г.И. Ксандопуло, основатель Института проблем горения, уже не один десяток лет занимается СВС металлургией и катализом. Им с сотрудниками получены стандартные ферросплавы на основе отечественного сырья путем СВС технологий в условиях давления [14].

Отличие классического метода СВС от горения в растворе определяется микроструктурой исходной реакционной среды. Например, для СВС применяется смесь твердофазовых порошков размером от 1 до 100 мкм, а в случае горения раствора компоненты смешиваются на молекулярном уровне, что облегчает синтез наноматериалов.

Горение в растворе является новым, быстрым и легким процессом для синтеза композитных материалов, использующихся в различных отраслях промышленности. Главным преимуществом этого метода является сбережение энергии и времени, а также наличие самораспространяющихся экзотермических окислительно-восстановительных реакций между органическими солями и топливом в результате смешивания в водном растворе, что в результате приводит к образованию нанокристаллических и высокочистых твердых наноматериалов [15-16].

Общая реакция синтеза горения растворов (где в качестве окислителя используются нитраты металлов, а в качестве топлива - глицин) описывается следующим уравнением:

$$M^{\nu}(NO_3)_{\nu} + \left(\frac{5}{9}\nu\varphi\right) C_2H_5NO_2 + \frac{5}{4}\nu(\varphi - 1)O_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow M^{\nu}O_{\frac{\nu}{2}(s)} + \left(\frac{10}{9}\nu\varphi\right) CO_{2(g)} + \frac{25}{18}\nu\varphi H_2O_{(g)} + \nu(\frac{5}{9}\varphi + 1)/2N_{2(g)}, \quad (1)$$

где ν – валентность металла. Если φ = 1, то исходной смеси не требуется атмосферного кислорода для полного окисления топлива, если φ > 1, то содержание топлива в процессе избыточно, если же φ < 1, тогда для сгорания системы не хватает достаточного количества кислорода [17].

В основном синтез в результате горения в растворе широко применяется для получения пористых керамических или металлических материалов. Процессы синтеза в результате горения в растворе характеризуются средними температурами нагрева печи (от 350 до 600°C). Продукты, полученные методом горения в растворе, обычно характеризуются высокой чистотой и способностью к кристаллизации с кластерами наноразмерного материала.

Выделяют следующие преимущества синтеза горения в растворе:

1) синтез осуществляется в простых условиях, никакое сложное оборудование не требуется;

2) используются очень простые и дешевые реагенты (например, нитраты металлов);

3) процесс является быстрым и экзотермическим;

4) получаемые продукты имеют особую чистоту, размер и форму, регулируемые условиями синтеза;

5) возможно получение сложных составов материалов [18].

В работе [19] авторы обсуждают синтез твердых катализаторов, полученных методом горения в растворе. В обзоре описываются SCS катализаторы, которые нашли широкое применение в гетерогенном катализе

для регулирования выбросов выхлопных газов, в реакции гидрирования, получении водорода и для фотокаталитических процессов, включая реакции окисления. Также представлены результаты использования органических топлив в качестве хелатирующего агента и восстановителя для получения наноразмерных катализаторов. Обсуждается дальнейшее применение метода SCS в различных каталитических процессах.

В работе [20] авторы рассматривают гетерогенные экзотермические реакционноспособные системы и феномены гетерогенного горения. Согласно их исследованию процесс может осуществляться в двух режимах: самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и горения в объеме синтеза объемного сгорания. В режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза может происходить формирование фольги при горении. К режиму горения в объеме относятся реактивное спекание, реактивная сварка и искровое плазменное спекание. Было отмечено, что такие методы являются перспективными для синтеза различных материалов, которые трудно или даже невозможно получить с помощью традиционных методов. Эти методы могут быть успешно применены для синтеза таких разнородных материалов, как керамика и металлы, а также тугоплавких материалов, таких как графит, углерод-углеродные композиты, W, Ta, Nb, и т.п.

Последние достижения и тенденции в науке о горении в направлении синтеза наноматериалов описаны в работе [21]. Критически проанализированы различные модификации традиционных методов горения для получения наноматериалов. Особое внимание уделено различным областям применения синтезированных продуктов горения наноразмерных частиц.

В работе [22] авторы сообщают о новых подходах и результатах, достигнутых при синтезе материалов в результате горения растворов. Рассмотрены термодинамические и кинетические закономерности самораспространяющихся реакций горения и принципы управления составом и структурой композитных материалов. Описаны последние разработанные системы, приводящие к образованию новых материалов и уникальных структур для получения тонких пленок и двумерных кристаллов с необычными свойствами. Синтезированные материалы применяются в области катализа, для приготовления оптических устройств, аккумуляторных батарей и в различных нанокерамических материалах, таких как био-, электро-, и магнитных изделиях.

В области синтеза пористых материалов с помощью горения растворов возможно выращивание тонких пленок оксидов металлов при низких температурах, что позволяет производить недорогую и высокопроизводительную электронику на гибких пластиковых подложках [23].

1.2 Влияние содержания топлива при горении растворов

Для понимания механизма процесса горения растворов необходимо выяснить роль органического топлива в исходном составе катализатора. Соотношение «топливо – окислитель», а также количество воды в растворе оказывают значительное влияние на термодинамические параметры, включая энтальпию, адиабатическую температуру горения и общее количество

разлагаемого газа. Виды топлива взаимосвязаны с характеристиками порошка, такими как кристаллическая структура, размер и форма частиц, удельная поверхность полученных порошков.

Обычно результативный синтез горения не протекает бурно, в результате выделяются нетоксичные газы, проявляются отличные комплексообразующие свойства между солями металлов и топливом. Например, при нагревании раствора воду следует выпаривать, что влияет на стабильность ионов металлов в растворе. Следовательно, координационная способность топлива, тип соли металла и скорость нагрева являются ключевыми факторами для синтеза целевых материалов. Кроме того, тип и количество топлива и солей металлов определяют температуру сгорания и количество выделяющихся газов [24].

В процессе горения растворов применяются разные органические топлива в качестве восстановителей. Например, это могут быть мочевина, глицин, аминобензойная кислота, гидразин, лимонная кислота, сахароза, глюкоза, крахмал и другие органические вещества. Все эти виды топлив в основном служат для двух целей:

1 - являются источником C и H, которые при сгорании образуют CO_2 и H_2O и выделяют тепло;

2 - образуют комплексы с ионами металлов и являются источником азота (при растворном горении образуется NH_3, который является одним из реактантов, необходимых для получения металлов растворе).

Экзотермичность окислительно-восстановительной реакции колеблется от 1000 до 1800 К. В зависимости от используемого топлива характер горения отличается с пламенем и без него[25].

Зависимость коэффициента O/C от валентности восстанавливающего топлива играет важную роль в процессе горения растворов. Соотношение O/C рассчитывается с учетом общей реакции окисления для каждого топлива. Например, полная реакция окисления глицина с кислородом приведена в уравнении 2:

$$C_2H_5NO_2 + \left(\frac{9}{4}\right)O_2 \rightarrow \left(\frac{5}{2}\right)H_2O + 2CO_2 + \left(\frac{1}{2}\right)N_2 \qquad (2)$$

Для проведения расчета молярных отношений O/C используется следующая формула 3:

$$\frac{O}{C} = \left(\frac{\text{моль } O_{(\text{топливо})} + \text{моль } O_{(O_2)}}{\text{моль } C_{\text{топливо}}}\right) = 2\left(\frac{\text{моль } O_{(H_2O)}}{\text{моль } O_{(CO_2)}} + 1\right) \qquad (3)$$

где $O_{(\text{топливо})}$ - моль атомов кислорода из топлива, $O_{(O_2)}$ - моль атомов кислорода из молекулы кислорода, а $C_{(\text{топливо})}$ соответствует молям углерода из топлива. Отметим, что стехиометрические коэффициенты в уравнении 2 должны быть приняты во внимание. В качестве альтернативы можно рассмотреть $O_{(H2O)}$ и $O_{(CO2)}$, которые соответствуют молям атомов кислорода из воды и углекислого газа, соответственно [26].

Органические вещества, используемые в качестве топлива для синтезированных катализаторов методом горения растворов, должны обладать следующими свойствами:

- топливо должно быть растворимо в воде и, соответственно, использоваться для улучшения растворимости;
- топливо может выступать в качестве диспергирующего или комплексообразующего агента металла, который образует новый предшественник «металл–топливо»;
- температура плавления органического топлива обычно должна быть ниже 250°C, а температура его воспламенения должна быть ниже 500°C;
- топливо обычно должно полностью разлагаться, выделяя большое количество газов, которые улучшают текстурные свойства катализатора;
- должно быть совместимым с нитратами металлов, т.е. реакция горения должна быть контролируемой и плавной и не приводить к взрыву;
- не должно давать никакой другой остаточной массы, кроме рассматриваемого оксида;
- должно быть легко доступным либо достаточно легко синтезируемым [27-28].

Топливо в процессе горения растворов применяется в качестве восстановителя для обеспечения необходимого тепла, способствует повышению растворимости окислителей, а также предотвращает осаждение ионов при испарении и удалении воды. В горения раствора топливо выполняет две важных функции: выполняет роль хелатирующего агента и микроструктурной модели. Хелатирующий агент образует устойчивые комплексы для образования композитных материалов, микроструктурных моделей [29]. При использовании глицина и мочевины в качестве топлива наблюдались различные микроструктуры и текстура синтезированных порошков [30].

Влияние соотношения окислителя к топливу описано в работе [31], в которой представлен синтез нанокристаллического порошка Al_2O_3 методом горения в растворе. В качестве реагентов использовались нитрат алюминия и мочевина. Было изучено влияние стехиометрических соотношений нитрата к топливу. В работе использовались составы, в которых соотношение топливо к окислителю соответствовало 40%, 80%, 120%. В ходе исследований очень высокое пламя образовывалось при добавлении 120% топлива, что приводило к увеличению экзотермичности реакции. Установлено, что применение мочевины имеет лучший потенциал для производства чистого порошка глинозема. Полученный глинозем широко применяется для приготовления устойчивых плиток, шайб кранов, уплотнения, электронных субстратов, режущих инструментов, биокерамики (тазобедренные суставы), бронематериалов, лабораторной посуды и изнашиваемых деталей для текстильной и бумажной промышленности, а также для производства монолитных и огнеупорных изделий.

В статье [32] авторы исследовали механизм SCS катализаторов. Была синтезирована серия нитрата никеля с глицином в разных соотношениях.

Молярные отношения топлива к окислителю φ = 2,78; 2,08; 1,74; 1,4 и 1. Также показано, что содержание используемой воды тоже влияет на конечный состав синтезированных катализаторов, размер кристаллитов, параметры кристаллической решетки, распределение пор по размерам и площадь поверхности.

В работе [33] представлен синтез нитрат–глициновой системы методом горения растворов. В качестве реагентов использовали никель азотнокислый шестиводный ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) и глицин (CH_2NH_2COOH) при разных соотношениях φ = 1,0; 1,25; 1,5. В ходе работы были исследованы температурные волны горения в системе нитрат никеля – глицин. В случае φ = 1,0 скорость горения достигает 0,39 см/с. Результаты РФА анализов показывают, что при φ = 1,0 образуются Ni и NiO, а при φ = 1,25 образуется только чистый никель.

В работе [34] изучалось влияние содержания восстановителя (мочевины) для систем Cu – Cr - O и Ni – Cr - O, которые были приготовлены методом «горения растворов». Полученные данные свидетельствуют, что увеличение концентрации восстановителя в исходных компонентах приводит к увеличению среднего размера частиц. Варьирование концентрации мочевины не влияет на фазовый состав продуктов в системе Cu – Cr - O, но в случае системы Ni – Cr - O образуются интерметаллиды. В результатае проведенных экспериментов было выявлено, что увеличение концентрации мочевины приводит к снижению температуры горения в исходном реакционном растворе, уменьшению времени проведения синтеза и увеличению площади удельной поверхности.

Проведено исследование системы Cu – Cr - O [35], приготовленной методом горения растворов. В системе Cu – Cr - O осуществлялось изменение содержания горючего вещества (мочевины – $CO(NH_2)_2$). Полученные порошки были исследованы рентгеноспектральным анализом и растровой электронной микроскопией. Результаты исследования показали, что при добавлении 40% мочевины в исходную смесь образуется $CuCr_2O_4$, 50% мочевины - $CuCrO_2$, 60% мочевины - $CuCr_2O_4$. По результатам микроскопических исследований было определено, что с увеличением концентрации мочевины изменяется морфология поверхности катализаторов.

Было исследовано влияние состава топлива на фазовую стабильность, морфологию и размер кристаллитов [36]. Для синтеза использовались нитрат алюминия и мочевина, в качестве топливной добавки применялся крахмал ($(C_6H_{10}O_5)_n$) или нитрат аммония (NH_4NO_3). При добавлении нитрата аммония были получены хорошо окристаллизованные порошки α-Al_2O_3 с частицами в диапазоне размеров от 20 до 800 нм. При добавлении крахмала был получен аморфный порошок оксида алюминия. Однако после термообработки в муфельной печи при 1100°C в течение 1 ч он превращался в кристаллизованную α-Al_2O_3 размером 30~50 нм.

При использовании глицина и мочевины был синтезирован порошок NiO методом горения растворов. С помощью РФА был исследован фазовый состав полученных продуктов. Из дифрактограмм было установлено, что синтезированные катализаторы при использовании глицина образуют фазы Ni,

при этом соотношение эквивалентности топлива к окислителю равно 1,4. При использовании мочевины в качестве топлива Ni не образуется. Порошки, синтезированные при использовании глицина, имели разветвленную хлопковую структуру, состоящую из мягких агломератов, тогда как порошки, синтезированные при использовании мочевины, имели сферическую форму с твердыми агломератами. В среднем при использовании глицина в качестве топлива было обнаружено меньшее количество остаточного углерода. Спекаемость порошков, синтезированных с использованием мочевины, была выше, что обусловлено малым размером кристаллитов и сферической формой порошков [37].

Глицин-топливный метод хорошо подходит для получения наноразмерных композитов. Можно отметить некоторые характерные особенности процесса: 1) оксиды и их смеси можно подготовить при очень низких температурах < 400°C; 2) продукты являются однородными и кристаллическими; 3) они мягкие по структуре с высокой показателем поверхности; 4) синтезированные материалы являются особо чистыми (99,99%); 5) частицы меньше агломерированы и могут сразу быть использованы для покрытия; 6) глицин является относительно дешевым веществом, с помощью которого возможно приготовление большого количества композитных материалов [38].

В работе [39] представлены катализаторы, приготовленные методом горения растворов, для процесса разложения метана в нановолокнистый углерод и водород. Синтезированные катализаторы, содержащие 90 масс. % Ni и 10 масс. % Al_2O_3, исследовались в кварцевом проточном реакторе при 550ºC и давление 1 атм. В ходе работы было определено, что максимальные значения удельного выхода нановолокнистого углерода достигаются при добавлении 50% сухого горючего (гексамина $(CH_2)_6N_4$,) при температуре приготовления катализатора 450ºC. Из экспериментальных данных установлено, что дальнейшее добавление горючего по массе приводит к резкому снижению активности катализаторов. С помощью РФА спектров были определены две фазы: оксидная фаза NiOи фаза чистого активного компонента Ni.

1.3 Методы получения синтез-газа из метана

Получение синтез-газа из метана является важным процессом для преобразования природного газа. Синтез-газ - это один из самых распространенных и экологически чистых видов топлива.

В настоящее время существует три основных метода получения синтез газа из метана: паровая конверсия метана (ПКМ), парциальное окисление метана (ПОМ) и углекислотная конверсия метана (УКМ).

1.3.1 Паровая конверсия метана

На сегодняшний день для получения синтез-газа из метана в промышленности применяется только паровая конверсия метана. По сравнению с другими источниками, природный газ может быть одним из самых подходящих вариантов получения синтез-газа и водорода. Однако этот процесс является достаточно дорогим в связи с высокой эндотермичностью парового

риформинга. В качестве катализаторов применяются $Ni/\alpha\text{-}Al_2O_3$ катализаторы. Во время процесса протекают следующие химические реакции:

$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $\Delta H^o_{298} = + 206$ кДж/моль (4)

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ $\Delta H^o_{298} = - 41{,}2$ кДж/моль (5)

$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ $\Delta H^o_{298} = - 41{,}2$ кДж/моль (6)

Молекулы метана обладают высокой стабильностью, поэтому разрыв связи C - H требует высокого уровня энергии. Условия проведения реакции: T = 700 - 900°C; P = 2 - 3 МПа; $H_2O : CH_4 = 3 : 1 – 5 : 1$ Таким образом, процесс является эндотермическим [40].

Однако этот процесс имеет следующие недостатки:

- осуществляется при очень высоких температурах;
- при выходе образуется избыточное количество CO_2;
- синтез-газ с соотношением $H_2 : CO = 3 : 1$ может применяться только для получения аммиака, но не для других жидких углеводородов [41].

Избыток водяного пара обычно используется для содействия конверсии метана и газификации углеродистых отложений, образующихся в ходе реакции [42]. Несмотря на перечисленные недостатки, этот метод является основным промышленным способом получения синтез-газа.

1.3.2 Углекислотная конверсия метана

Каталитическая углекислотная конверсия метана является предпочтительным способом получения синтез-газа в связи с осуществлением процесса в более мягких условиях и решением экологических проблем, связанных со снижением темпов глобального потепления. На протяжении последних двух десятилетий каталитическая углекислотная конверсия метана в синтез-газ привлекает все большее внимание в качестве альтернативного способа получения синтез-газа ($CO + H_2$) [43-51]. Этот процесс является привлекательным промышленным процессом из-за низкого соотношения H_2/CO в продуктах и поэтому предпочтителен для процесса Фишера-Тропша. По результатам анализа перспектив энергетики Международного энергетического агентства (МЭА) в 2030 году "природный газ будет играть ключевую роль в удовлетворении мировых потребностей в энергии, по крайней мере, в ближайшие два с половиной десятилетия". Это означает, что технологии, основанные на метане, будут иметь приоритет в будущем.

С 1950 года производство метана удвоилось и может удвоиться к 2050 году. Ежегодно в атмосферу выделяется 350-500 млн. т метана (животноводство, добыча угля, добыча нефти и природного газа, выращивание риса, мусор на свалках). Глобальные ежегодные выбросы антропогенных парниковых газов (по CO_2) оцениваются примерно в 75%, а метана - примерно в 14%. Сокращение выбросов CH_4 и CO_2 может снизить глобальное потепление, уменьшая риск изменения климата. Одним из способов этого является углекислотный каталитический риформинг метана для получения синтез-газа.

Было обнаружено, что катализаторы на основе Fe, Co и Ni обладают высокой активностью, но одной из основных проблем, возникающих при применении этого процесса, является дезактивация катализаторов в основном за счет осаждения углерода. За последние десятилетия никелевые катализаторы были широко изучены [52-54], ряд исследований было проведено на кобальтовых и Ni-Co катализаторах [55,56] и катализаторах на основе Ni-Ce [57-62]. Известно, что катализаторы, исследованные в ходе данных работ, показали высокую активность и очень низкое сажеобразование.

Суть процесса углекислотной конверсии метана, который также называют сухим риформингом метана, состоит во взаимодействии и, соответственно, утилизации двух парниковых газов - CH_4 и CO_2. На сегодняшний день парниковый эффект считается глобальной экологической проблемой. В литературе смесь метана и диоксида углерода называют также биогазом, если источником его являлись органические продукты. Биогаз состоит из 50 - 60% CH_4 и 40 - 50% CO_2 с незначительными примесями в зависимости от источника получения биогаза [63]. Реакцию углекислотной конверсии метана можно представить таким образом:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 260{,}5 \text{ кДж/моль} \qquad (7)$$

Сухой риформинг природного газа для получения синтез-газа проводят в основном при соотношении монооксида углерода к водороду $CO : H_2 = 1 : 1$ [64].

Активация метана в процессе гетерогенного катализа имеет большое значение в современном обществе для обеспечения будущих поставок энергии, топлива, а также химических веществ. Помимо огромных запасов и ресурсов ископаемого метана в природном газе, он также имеет ключевое значение для использования биогаза в качестве химического сырья. Из-за химической инертности молекулы CH_4 по сравнению с целевыми продуктами затруднительным является проведение прямых одностадийных селективных процессов конверсии метана [65].

Наиболее активными катализаторамия являются никелевые образцы, а также катализаторы на основе благородных металлов. Риформинг метана с диоксидом углерода в присутствии катализаторов, приготовленных на основе благородных металлов (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir), протекает с высокой активностью, стабильностью, а также высокой устойчивостью к углеотложению. Однако ограниченный ресурс и высокая цена затрудняют применение благородных металлов в промышленных масштабах [66].

Применение Ni катализаторов в процессе сухого риформинга, обладающих высокой активностью, как и благородные металлы, ограничено в связи с высокой степенью коксообразования. Установлено образование 3,6% кокса в результате проведения реакции с применением в качестве катализаторов шпинелей [67].

Для реакции углекислотного риформинга метана была приготовлена серия $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$, $CoNi/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $MgCoNi/Al_2O_3$ катализаторов методом пропитки.

Для получения синтез-газа с соотношением H_2 : CO = 1,0 проводилась реакция при объемной скорости подачи газа W = 40000 $ч^{-1}$ и соотношении компонентов реакционной смеси (CH_4 : CO_2 : N_2 = 1 : 1 : 1). Смешанные газы (CH_4 = 100 мл/мин, CO_2 = 100 мл/мин, N_2 = 100 мл/мин) при атмосферном давлении подавались в кварцевый реактор. Было исследовано влияние добавления Mg и Co в состав катализатора в реакции УКМ. Катализатор MgCoNi/γ-Al_2O_3 продемонстрировал высокие показатели (X_{CH4} > 95% в течение 200 ч) по сравнению с другими образцами. Кроме того, значения углеотложения на нем были одними из наиболее низких в вышеуказанном процессе [68].

В реакции сухого риформинга метана исследованы катализаторы на основе Ni, содержащие Cr, Mn и Co. Образцы были синтезированы методом совместного осаждения. В дальнейшем они подвергались прокалке при 800°C для получения шпинельной структуры NiM_2O_4. Структура шпинели NiM_2O_4 была подтверждена для Ni - Cr и Ni - Mn катализаторов методом рентгеновской и рамановской спектроскопии. В случае Ni - Co катализаторов результаты показали наличие оксида кобальта Co_3O_4 со структурой шпинели и NiO; шпинели $NiCo_2O_4$ не наблюдалось. Углекислотный риформинг метана проводился в кварцевом проточном реакторе с неподвижным слоем при атмосферном давлении в диапазоне температур 700 – 800°C. Катализатор массой 200 мг помещался в реакционную зону реактора. Исходная смесь CH_4 и CO_2 (CH_4 : CO_2 : He : Ar = 20 : 20 : 10 : 50) с общим потоком 100 мл/мин вводилась в реактор. Все катализаторы показали высокую активность в сухом риформинге метана с хорошей селективностью по H_2. Наилучшие каталитические характеристики наблюдались для системы Ni - Cr с высокой конверсией CH_4 и CO_2 (до 90%), высокой селективностью по H_2 (до 99%) и низким коксообразованием (4% конверсии CH_4) [69].

Для реакции парового риформинга биогаза были приготовлены Ni - Cr (90 мас. % Ni и 10 мас. % Cr) пластинчатые катализаторы. Каталитические реакции проводились в реакторе с цилиндрическим корпусом из нержавеющей стали и пластинчатыми слоями катализатора. Имитированное биогазовое топливо, содержащее CH_4 и CO_2, вводилось в реактор с водяным паром и N_2 при общей скорости 1600 мл/мин при соотношении H_2O : CH_4 : CO_2 : N_2 = 2,0 : 1,0 : 0,57 : 1,7). Объемная скорость подачи газа составила W = 50000 $ч^{-1}$. Обнаружена тесная зависимость каталитической активности от температуры окисления. Превращение CH_4 увеличивалось по мере повышения температуры: 53% - при 600°C, 73% - при 650°C и 87% - при 700°C. Эта активность поддерживались в течение 100 ч при соотношении $H_2O_{пар}$: $CH_4 \geq 1,5$ в потоке с незначительным колебанием в 2 - 4%. Добавление в катализатор оксида хрома в качестве структурного промотора способствовало подавлению спекания активных частиц Ni [70].

Основным ограничением этого процесса считается зауглероживание катализаторов при протекании реакции в области высоких температур из-за эндотермической природы реакции [71]. Интерес к синтетическому топливу на сегодняшний день оправдан в связи с растущей озабоченностью по поводу охраны окружающей среды, энергетической безопасности, а также возможного

истощения ресурсов ископаемого топлива. Проведение процесса УКМ способствует решению экологических проблем в связи с утилизацией одновременно двух парниковых газов с получением ценного синтетического сырья, используемого в дальнейшем в качестве топлива либо для производства углеводородов и спиртов.

1.3.3 Парциальное окисление метана

Получение синтез-газа из метана методом парциального окисления является перспективным направлением каталитического процесса.

$$2CH_4 + O_2 = CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 34 \text{ кДж/моль} \qquad (8)$$

Этот процесс слегка экзотермичен и протекает быстрее в 10-100 раз, чем паровой риформинг, что позволяет использовать малые реакторы. Таким образом, за счет снижения общих инвестиционных и производственных затрат можно снизить себестоимость производства водорода. Кроме того, водород может быть получен с помощью простого бортового устройства преобразования топлива, работа которого основана на этом процесс [72].

Однако парциальное окисление метана до сих пор не применялось в промышленных масштабах из-за высоких температурных градиентов, риска взрыва при предварительном смешивании реакционной смеси CH_4/O_2 и дорогостоящей подачи чистого кислорода.

Как известно из литературных источников, для получения синтез-газа в основном используются катализаторы на основе благородных металлов Rh [73], Ru [74] и Pt [75]. Преимуществом таких катализаторов является более высокая активность в процессе риформинга метана в синтез-газ. Основным же недостатком этих образцов является высокая цена используемых благородных металлов. Решением этой проблемы является разработка новых более дешевых оксидных катализаторов и низкопроцентных образцов на основе благородных металлов.

Авторами работы [76] получен ряд катализаторов из нитратов кобальта, никеля, меди, неодима и оксида кальция путем растворения в дистиллированной воде, выпаривания до сухой массы и 5 часового прокаливания при 900^{o}C. Синтезированные соединения были протестированы в качестве катализаторов в кислородной конверсии метана до синтез-газа, где селективность последнего составила 100% при соотношение продуктов 2 : 1. При изучении однородности распределения компонентов на поверхности Ni – Co - Nd - катализатора и Ni - Nd - катализатора методом растровой электронной микроскопии было установлено образование углеродистых нанотрубок и углеродистых отложений. Это свидетельствовало о том, что наличие в составе катализатора кобальта способствовало предотвращению его зауглероживания и повышению его стабильности в ходе процесса.

Co/MgAl и Co/Mg катализаторы, приготовленные методом пропитки по влагоемкости, использовались в реакции парциального окисления метана [77]. 20% Co/MgAl катализатор показал оптимальные каталитические свойства как

по активности, так и по селективности. Конверсия метана достигла 93,4% с хорошим качеством синтез-газа (молярное соотношение $H_2/CO = 2$). Такой результат был достигнут при 800°C и объемной скорости 300 $ч^{-1}$.

Полная конверсия метана была достигнута при использовании катализаторов с различным содержанием Mn [78]. В частности, катализатор состава $BaMn_2Al_{10}O_{19}$ проявил высокую стабильность и активность при окислении метана. Было выяснено, что замена геаксаалюминатных катализаторов на марганецсодержащие приводит к повышению стабильности вследствие снижения образования сажи.

Для получения синтез-газа в реакции парциального окисления метана приготовлены никельсодержащие блочные катализаторы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с различным содержанием Ni (39, 47, 53 и 63 масс. %). Также были приготовлены гранулированные катализаторы методом совместного соосаждения. Они содержали 15% Ni на разных носителях - MgO, ZrO_2, $MgAl_2O_4$, Al_2O_3. Полученные катализаторы были исследованы в интервале температур от 700 до 900ºC при времени контакта 0,25 с и соотношении природный газ : воздух = 1 : 2,6, об. Максимальная конверсия метана достигла 98,2% на гранулированном катализаторе, приготовленном на основе шпинели 15% $Ni/MgAl_2O_4$. Снижение содержание никеля в блоках приводило к росту конверсию метана до 92,8% [79].

Серия никельсодержащих блочных катализаторов была приготовлена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [80]. Эти катализаторы были испытаны в процессе парциального окисления метана в синтез-газ при соотношении природный газ : воздух = 1 : 2,5 - 2,8, об. В ходе эксперимента установлено, что максимальную активность проявил образец 52,9% Ni - 14,7% Al_2O_3 - 9,5% ZrO_2 - 21,4% MgO - 1,5% CaO, конверсия метана на котором достигла 100%.

Синтезированные никелевые катализаторы, нанесенные на ленточный пористый никель с подслоем оксида магния, были исследованы в процессе получения синтез-газа из метана методом парциального окисления. В ходе исследования было установлено, что T = 800°C, соотношение $O_2/CH_4 = 0.65$, W = 127 л/г·ч являются оптимальными условиями, которые выявлены для дальнейших исследований катализаторов. При исследовании в этих условиях наблюдалась высокая конверсия кислорода (96 - 98%) для 3,0% Ni / г Ni + 5,0% MgO катализатора. Селективность по CO достигала 60 - 80%, селективность по водороду повышалась до 50 - 60%, а соотношение H_2/CO колебалось от 1,4 до 1,8. Однако активность исходного никелевого образца значительно снижалась при частичном окислении метана. Величина конверсии метана незначительно снижалась после 100 ч испытаний на никелевых катализаторах на носителе [81].

Никелевые, платиновые и родиевые катализаторы были синтезированы методом влажной пропитки и исследованы в парциальном окислении метана. Для этого использовалась исходная газовая смесь, содержащая 10% CH_4, 5% O_2 и сбалансированное количество N_2 при скорости 4,8 л CH_4/г·ч. При температуре

850^{o}C наблюдалась самая высокая селективность по CO и H_2, которая была получена на 14% Ni/Al_2O_3 (0,84%; 1,71%, соответственно), 1% Rh/Al_2O_3 (0,83%; 1,76%, соответственно) и $NiAl_2O_4$ (0,83%; 1,72%, соответственно) катализаторах по сравнению с 11% Ni/Al_2O_3 (0,78%; 1,63%, соответственно) и 1% Pt/Al_2O_3 (0,83%; 1,74%, соответственно). Соотношение H_2 : CO было близко к 2. В отработанных катализаторах было отмечено значительное коксование [82].

Каталитическое парциальное окисление метана исследовано в катализаторах на основе Ni. Катализаторы были приготовлены методом влажной пропитки и охарактеризованы физико-химическими методами. Исходная реакционная смесь (CH_4 : O_2 : Ar = 12 : 6 : 87) со скоростью потока 105 мл/мин направлялась в кварцевый реактор и образовавшиеся газы исследовались газохроматографическим методом. Природа носителя значительно влияла на соотношение H_2 : CO и осаждение углерода. Учитывая полученные результаты, было установлено, что катализатор Ni/MgO с 10% содержанием Ni оказался лучшим катализатором среди Ni/Al_2O_3, $Ni/MgO/Al_2O_3$, $Ni/MgAl_2O_4$ и Ni/Sorbacid для ПОМ только в более восстановительных условиях. Катализатор 10% Ni/MgO при 1 атм и 800^{0}C показал почти 95% конверсию CH_4 и 96% селективность по H_2 при расходе 157 500 (л/кг·ч) с соотношением CH_4 : O_2 = 2. Установлено, что наименьшее осаждение углерода происходит на Ni катализаторе, пропитанном MgO [83].

Ni – Mg - Al катализаторы были получены с помощью одностадийного метода пропитки по влагоемкости и использовались для сухого риформинга метана и парциального окисления метана с целью получения синтез-газа (H_2 + CO). Также был приготовлен катализатор Ni/Al_2O_3 методом пропитки. Катализатор (100 мг) загружался в кварцевый реактор проточной установки и испытывался при разных соотношениях исходных газов CH_4 : CO_2 : O_2. Показано, что наиболее оптимальными условиями были: соотношение CH_4 : CO_2 : O_2 = 1 : 1 : 0,3, P = 1 бар, W = 120 л/г·ч. Ni – Mg - Al катализатор проявил более высокую каталитическую активность по сравнению с Ni - Al и Ni/Al_2O_3 катализаторами. Предполагается, что добавка Mg усиливает адсорбцию CO_2 и способствует замедлению осаждения кокса [84].

Для получения синтез-газа (H_2 + CO) методом сухого риформинга и парциального окисления были приготовлены Ni/SiO_2 и $Ni–Al_2O_3/SiO_2$ катализаторы методом пропитки. Для приготовления катализаторов использовались нитратные и цитратные соли никеля. Каталитическую реакцию проводили в кварцевом реакторе с псевдоожиженным слоем при атмосферном давлении. Смесь исходных газов состояла из CH_4 : CO_2 : O_2 = 1 : 0,4 : 0,3. Объемная скорость подачи газа W = 9000 ч$^{-1}$, T = 550 - 800^{0}C. Каталитическая активность Ni/SiO_2 и Ni - Al_2O_3/SiO_2 образцов в значительной степени зависела от степени взаимодействия между NiO и носителем. Было обнаружено сильное взаимодействие активного компонента с носителем, в результате которого образовывались мелкие частицы никеля. Селективность продуктов по H_2 и CO (S_{H2} и S_{CO}) увеличилась с 76% и 79% до > 98% по мере увеличения температуры реакции с 550 до 800^{0}C. Соответственно, конверсия CH_4 и CO_2 увеличились с

увеличением температуры реакции и превысили 95% при 850^{0}C. Полученые результаты показали, что органические комплексы никеля, например, цитрат никеля, способствуют повышению дисперсии Ni после восстановления при высоких температурах, что препятствует спеканию в высокотемпературных процессах. Катализатор Ni - Al_2O_3/SiO_2, приготовленный из цитратных солей, показал высокую каталитическую эффективность для производства синтез-газа [85].

1.4 Применение катализаторов, синтезированных методом горения растворов, в парциальном окислении метана

Серия катализаторов Ni/γ-Al_2O_3, промотированных Li_2O и La_2O_3, была получена глицин нитратным методом. Расчитанную массу нитратов растворяли в деионизированной воде. Затем добавляли глицин с молярным соотношением глицин/суммарное содержание катионов металлов равное 2. Полученная смесь нагревалась до 250°C при непрерывном перемешивании, затем после достижения температуры 300°C образец высушивался и индуцировалось горение. Было обнаружено, что температура повышается до 1000°C в течение нескольких секунд в процессе горения. Порошок дополнительно измельчался и прокаливался при 800°C в течение 5 ч на воздухе. Активность полученных катализаторов (50 мг) определялась в проточной установке при атмосферном давлении при загрузке образца в кварцевый реактор с неподвижным слоем. Реакционная смесь при соотношении реагирующих компонентов CH_4 : O_2 : N_2 = 2 : 1 : 3 с суммарным расходом 30, 60, 90 и 120 мл/мин, соответственно, подавалась в реактор через цифровые регуляторы. Катализатор показал превосходные каталитические характеристики по сравнению с образцом, полученным методом пропитки, в парциальном окислении метана. Испытания при 850^{o}C показали, что конверсия метана достигала 95,0% при 99,0% селективности по CO [86].

Серия $LaNi_{1-x}Co_xO_3$ соединений (x = 0, 0,2 и 0,4) была синтезирована методом горения растворов. Для синтеза катализаторов растворяли нитраты металлов с мочевиной в 80 мл дистиллированной воды и при перемешивании нагревали на горячей плите при 150°C вплоть до испарения воды и образования геля. После этого гель помещался в муфельную печь, предварительно нагретую до 400°C. После воспламенения геля и кратковременного горения был получен объемный порошок. Синтезированный порошок был использован в качестве катализатора в парциальном окислении метана. 20 мг катализатора загружалось в кварцевый реактор с неподвижным слоем. Испытания проводились в установке проточного типа при атмосферном давлении. Общий расход подачи газов поддерживался постоянным на уровне 100 мл мин$^{-1}$ при соотношении CH_4 : O_2 = 2. Активность определялась в диапазоне от 400 до 800°C. При 800°C соотношение основных продуктов близко к H_2 : CO = 2 : 1, что является наиболее подходящим в реакции ПОМ [87].

Для получения водорода из метана методом парциального окисления были разработаны катализаторы на основе Ni/($Ce_{0.9}Ln_{0.1}O_{1.95}$) (Ln = Gd, La, Nd и Sm). Они были синтезированы методом горения растворов, а в качестве

восстановителя использовался глицин. Образцы загружались в кварцевый реактор с неподвижным слоем. Катализаторы (40 мг) перед реакцией продувались в потоке N_2 при 700°C в течение 1 ч. Затем подавалось исходное сырье, состоящее из 40% CH_4, 20% O_2 и 40% N_2 (молярный %), для испытаний в процессе ПОМ при объемной скорости 36600 мл $ч^{-1}$ $г^{-1}$ и атмосферном давлении при 700^0C. Полученные результаты по конверсии метана и выходу водорода на различных катализаторах $(Ni)_{0.1}(Ce_{0.9}B_{0.1}O_{1.95})_{0.9}$ (B = Sm, Nd, La и Gd) при 700^0C в течение 6 ч показали, что вышеперечисленные редкоземельные элементы образуют следующих ряд Gd > Sm > Nb > La по активности в процессе ПОМ. Катализаторы, промотированные Gd, показали самую высокую конверсию CH_4 и выход H_2 на протяжении всего периода реакции, причем значения приближались к термодинамическому равновесию [88].

1.5 Катализаторы для получения этилена из метана

Несмотря на доступность метана, использование его в качестве химического сырья все еще недостаточно, особенно в процессах окислительного дегидрирования метана в углеводороды, особенно димеризации в этилен.

В работе Karakaya [89] был изучен $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ катализатор для окислительной димеризации метана. Катализатор был приготовлен методом пропитки. В работе исследовано влияние температуры, объемной скорости и соотношение реакционных газов. Опредлено, что при объемной скорости 390 $ч^{-1}$ конверсия метана соответствует 38%. Максимальный выход этилена сооставил 16% при 750°C и соотношении газов $CH_4 : O_2 = 2$.

В работе [90] Sr - Al, La – Sr - Al и $Na_2WO_4 – Mn/SiO_2$ катализаторы были приготовлены методом горения в растворе. Активность катализаторов исследована при 450 - 850^oC, линейной скорости газов - 50 мл/мин, соотношении газов $CH_4 : O_2 : N_2 = 32 : 8 : 10$. В ходе экспериментов было определено, что в диапазоне температур 450 - 600°C катализаторы не были активными. Из серии Sr - Al катализаторов активными оказались Sr/Al = 1,25. На катализаторе Sr/Al = 1,25 установлено, что максимальный выход C_2 углеводородов составил 11,5% при ~ 800^oC с соотношением $C_2H_4 : C_2H_6 = 4,5$. Наиболее высокий выход этилена 12,3 – 13,0% достигался при 720^oC, а соотношение этилена к этану соответствовало 1,7 – 1,6. Было установлено, что из серии разработанных катализаторов высокоактивным и селективным является 10% Na_2WO_4 – 5%Mn/SiO_2катализатор, обеспечивающий максимальный выход C_2-углеводородов ~ 21% и соотношение этилена к этану ~ 2 при 750^oC.

В работе [91] для окислительной димеризации метана были исследованы Mn – Ce - Na_2WO_4/SiO_2 катализаторы, приготовленные методом пропитки. В трубчатом мембранном реакторе достигнута высокая конверсия метана 60,7% с селективностью по C_2-углеводородам 41,6%, отношением этилена к этану 5,8 и выходом этилена 19,4% при объемной скорости 6050 $мл \cdot г^{-1} \cdot ч^{-1}$.

Каталитическая окислительная димеризация метана проводилась на Na_2WO_4/TiO_2 катализаторах, промотированных церием, при атмосферном

давлении в микрокварцевом трубчатом реакторе с неподвижным слоем. Наибольшая конверсия метана (50,1%) и выход C_2-углеводородов (27,6%) были получены на катализаторе с 3 мас.% Ce/5 мас.% Na_2WO_4/TiO_2 при 800°C. При объемной скорости 10000 мл·г$^{-1}$·ч$^{-1}$ 0,2 г катализатора, испытанные при 800^{o}C, показали высокую стабильность в течение 50 ч. При этом селективность и выход по C_2-углеводородам соответствовали 56,4% и 27,6%, соответственно [92].

В настоящее время новые композиционные катализаторы получают не только традиционными методами пропитки, но и современными методами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горения в растворе [93-97]. Такие условия приготовления образцов часто приводят к синтезу очень активных и селективных катализаторов. В данной работе представлено сравнительное исследование катализаторов, полученных вышеуказанными методами в процессах конверсии диоксида углерода и окислительной конверсии метана.

На основании литературных данных перспективными катализаторами для этих процессов являютсяNi-, Co-, La-, Ce-, Mg-, Al-, Cr-содержащие системы. Приготовленные методом растворного горения указанные катализаторы могут быть улучшены благодаря преимуществам этого метода: возможности регулирования параметров кристаллической решетки, возможности увеличения удельной поверхности, возможности получения составов, которые невозможно получить другими методами.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлены экспериментальные методы, используемые для синтеза катализаторов и их характеристик, описана установка для исследования активности катализаторов, а также физико-химические методы.

2.1 Реактивы и газы

Для синтеза катализаторов использовались химические реактивы, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Используемые реактивы и их характеристики

Реактивы	Формула	Компания	Степень чистоты
Никель (II) азотнокислый 6-водный	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	97,0%
Нитрат алюминия 9-водный	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Carlo Erba	99,0%
Гексагидрат нитрата магния	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	99,0%
Кобальт (II) азотнокислый 6-водный	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Fluka	98,0%
Хром (III) азотнокислый 9-водный	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma Aldrich	99,0%
Лантан (III) нитрат 6-водный	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Гальванит	хч
Церий (III) нитрат 6-водный	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Alfa Aesar	99,5%
Нитрат марганца	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma Aldrich	99,9%
Оксид ниобия	Nb_2O_5	Sigma Aldrich	99,9%
Глицин	$C_2H_5NO_2$	Sigma Aldrich	99,0%
Мочевина	$CO(NH_2)_2$	Sigma Aldrich	99,5%

Глицин **(**NH_2CH_2COOH**)** является одной из самых дешевых аминокислот и, как известно, действует как комплексообразователь для большого количества металлических ионов. Молекула глицина имеет группу карбоновой кислоты, расположенную на одном конце цепи, и аминогруппу на другом. Обе группы могут участвовать в комплексообразовании ионов металлов. Высокая растворимость рассматриваемых ионов металлов препятствует осаждению гетерогенных соединений. Deshpandeetal установили, что химическая активность лиганда NH_2 способствует более энергичным реакциям горения среди различных видов топлива, изучаемых с нитратом железа [98].

Мочевина $CO(NH_2)_2$ является привлекательным топливом для инициирования образования порошков с размерами кристаллита в

субмикронном/наноразмерном диапазоне и действует как комплексообразователь для ионов металлов, поскольку содержит две аминогруппы, расположенные в крайних точках его химической структуры.

В лабораторных экспериментах были использованы чистые газы в баллонах под давлением: метан (99,99 %), кислород (99,99%), аргон (99,99%).

2.2 Приготовление катализаторов

2.2.1 Приготовление катализаторов методом горения растворов

Все химические реактивы, необходимые для приготовления катализаторов, использовались без дополнительной обработки. Необходимое количество солей взвешивалось на аналитических весах. Далее смесь солей помещалась в кварцевый стакан, куда добавлялось 10 мл дистиллированной воды. Содержимое нагревалось до 80°C. После полного растворения всех присутствующих солей стакан с раствором помещался в предварительно нагретую муфельную печь. Катализаторы готовились при 300 - 600^{o}C. После того как стакан с раствором помещали в муфельную печь, устанавливались термопары для фиксации изменения температуры во время синтеза. Вначале реакции начинает вырабатываться достаточно тепла для обеспечения распространения фронта горения, продвижения его с высокой скоростью и выделения большого количества тепла, что приводит к резкому повышению температуры. Температура внутри фронта реакции настолько высока, что примеси с низкой температурой кипения испаряются. Это способствует производству более чистых продуктов реакции. На рисунке 1 представлен стакан с исходной реакционной смесью, подготовленный для высокотемпературного синтеза в муфельной печи, а также только что вынутый из печи после синтеза образец.



Рисунок 1 – Исходная реакционная смесь для приготовления катализатора, помещаемая в муфельную смесь, и готовый образец катализатора

В результате образуются структурные катализаторы, образование которых является одной из причин высокой активности приготовленных образцов. Катализаторы охлаждались до комнатной температуры и затем помещались в стеклянные бюксы.

2.2.2 Приготовление катализаторов методом пропитки

Для приготовления катализаторов методом пропитки использовались растворы азотнокислых солей металлов, а в качестве носителя применяли θ+α-Al_2O_3. После сушки при 200°С в течение 2 ч и прокалки носителя при 500°С 2 ч определялась его влагоемкость. Катализаторы готовились путем последовательного нанесения элементов на θ+α-Al_2O_3 (размер гранул 100-200 мкм, $S_{уд}$ = 70,18 $м^2/г$) из водных растворов солей металлов сначала $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, затем солей активных компонентов методом капиллярной пропитки по влагоемкости с последующим прогревом на воздухе при 250°С 1,5 ч и прокалки при 500°С 2 ч. Готовые катализаторы охлаждались, взвешивались, затем помещались в бюкс.

2.2.3 Приготовление керамических блочных катализаторов сотовой структуры

Методом пропитки были нанесены растворы на носители сотовой структуры. Пропитанные растворы было просушены при 200°С 1,5 ч и прокалены при 500°С 2ч.

Микросферические катализаторы были нанесены на блочные керамические носители сотовой структуры (фрагменты блоков d = 10 мм; h = 20мм; размер каналов 1,0 х 1,0 мм; толщина стенок 0,5 мм). Суть процесса заключалась в наслаивании активной фазы катализатора со связующимна блоки в несколько стадий.

1 стадия: Приготовление катализатора на мелкодисперсном (< 50 μм) носителе из 2% Ce/(θ + α) Al_2O_3.

а) Нанесение 2% Ce из раствора нитрата $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ на предварительно измельченный (< 50 μм) и высушенный при 200°С в течение 3 ч θ+α-Al_2O_3;

б) Приготовление активной фазы катализатора. По влагоемкости (~ 50%) последовательно наносился пропиточный раствор из активных элементов катализатора на 2% Ce/(θ+α)-Al_2O_3, который затем сушился при 200°С 3 ч и прокаливался при 500°С 1 ч после пропитки активными компонентами;

в) После прокалки готовый катализатор тщательно измельчался до 10 - 20 μм.

2 стадия: Приготовление взвеси катализатора в растворе оксинитрата Al. Оксинитрат алюминия $Al_n(OH)_{3n-1}NO_3$ предварительно измельчался до 1 - 2 μм и растворялся в дистиллированной воде при интенсивном перемешивании и затем был оставлен на ночь. К разбавленному примерно в 5 раз раствору оксинитрата при постоянном перемешивании магнитной мешалкой добавлялся свежеприготовленный дисперсный катализатор и перемешивался в течение 12 - 14 ч.

3 стадия: Подготовка пористых керамических блочных носителей к наслаиванию готового катализатора из его суспензии в растворе оксинитрата (сушка, прокалка).

4 стадия: Нанесение готового дисперсного катализатора проводилось из взвеси с оксинитратом алюминия путем ее просасывания через каналы

(обмакивание) в тонком сосуде с диаметром, близком к диаметру блока, со скоростью движения блоков в прямом и обратном направлении 0,01 - 0,03 м/с (6 качаний в мин) с высотой подъема жидкой взвеси над блоком 0,005 - 0,01 м в режиме: 2 мин проводилось обмакивание блока, 1 мин был оставлен при соприкосновении с суспензией, затем блок был перевернут и снова в течение 2 мин обмакивался. Затем избыток суспензии выдавливался из каналов током азота или воздуха и блок в вертикальном положении выдерживался на воздухе при 20^{o}С 12 - 14 ч, затем высушивался на воздухе при подъеме температуры до 200^{o}С К 1 ч. На рисунке 2 представлены исходные керамические блоки и готовые блочные катализаторы.

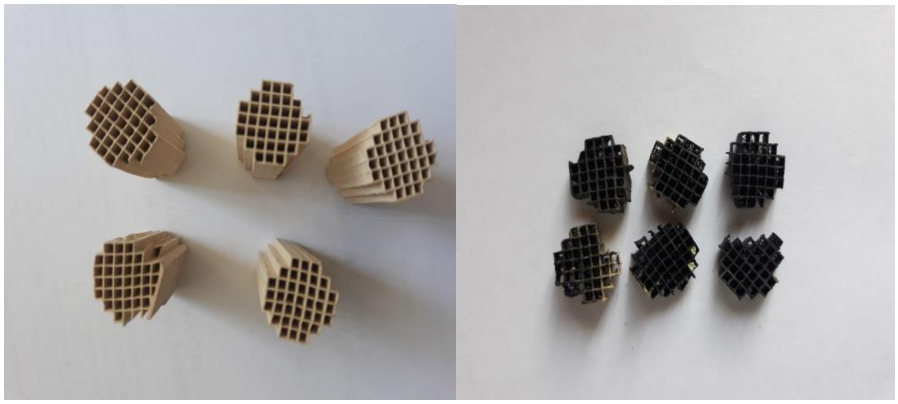


Рисунок 2 – Исходные керамические блоки и готовые блочные катализаторы

После этого блок взвешивался и рассчитывался его привес. Операция по пропитке блоков суспензией катализатора со связующим повторялась многократно при смене направления движения взвеси по каналам до достижения привеса носителя вместе с вторичным носителем катализатором до 12 - 17% (в среднем от 8 до 20 пропиток). После достижения требуемого привеса катализатор на блоке сушился, прогревался при 500^{o}С 2 ч на воздухе для разложения оксинитрата до Al_2O_3 и окончательно взвешивался для уточнения количества нанесенного на блок катализатора.

2.3 Исследование процесса окислительного превращения метана

2.3.1 Проточно - каталитическая установка ПКУ-1

Изучение каталитической активности синтезированных катализаторов проводилось на проточно-каталитической установке (ПКУ-1), рисунок 3.

Определение активности разработанных катализаторов проводилось при различных температурах в диапазоне от 600 до 900°С с шагом 50°С. Образцы выдерживались в течение 30 мин при анализируемой температуре в потоке реагирующих компонентов, после чего проводился хроматографический анализ продуктов реакции. Затем осуществлялось повышение температуры реакции, и процесс анализа повторялся аналогичным образом.

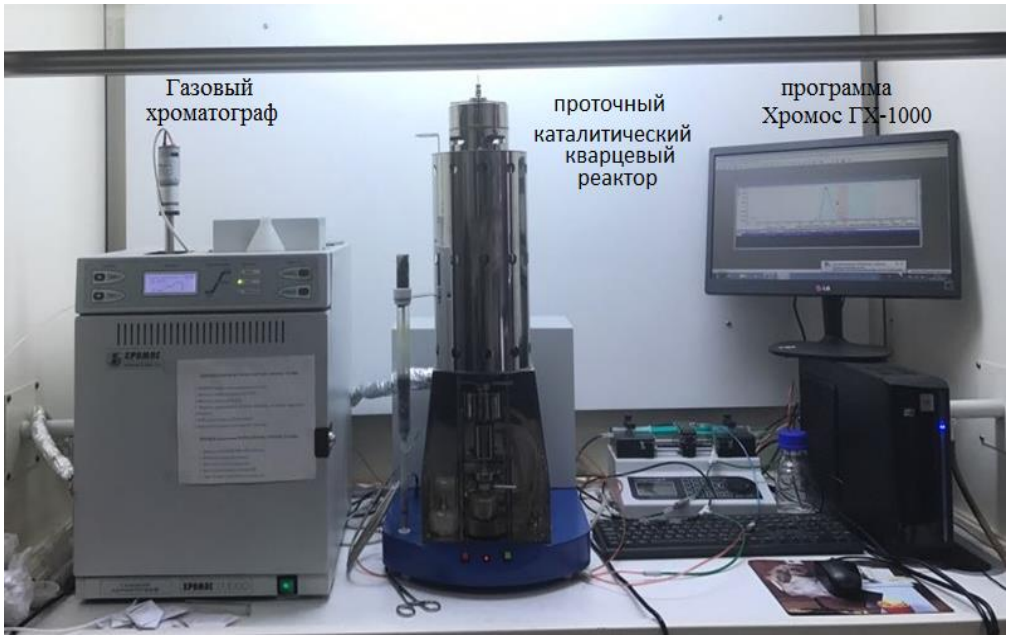


Рисунок 3 - Проточная каталитическая установка (ПКУ-1)

На рисунке 4 представлена схема каталитического реактора, используемого для ПОМ, УКМ и ОКМ.

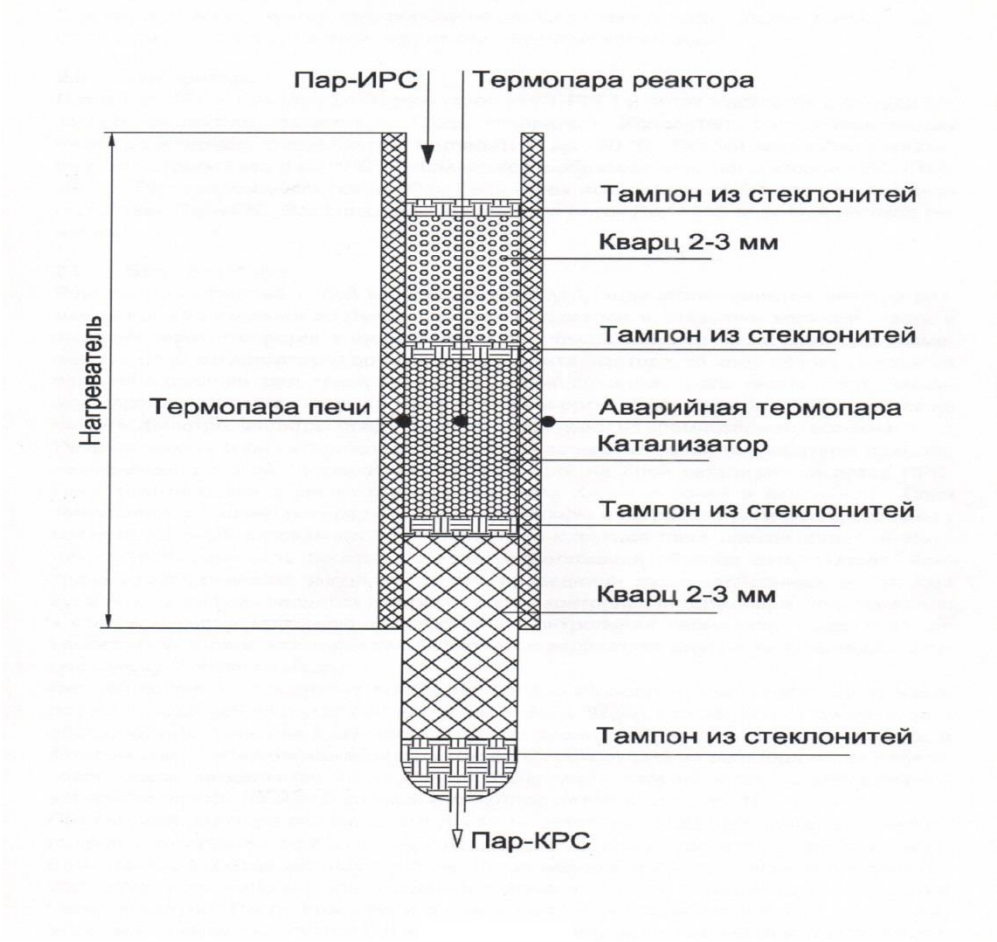


Рисунок 4 - Схема каталитического реактора

Катализатор в количестве 2 мл помещался в кварцевый реактор диаметром 20 мм, длиной 410 мм. Катализатор с размером зерен 0,21 - 0,42 мм без разбавления засыпался на слой кварцевой ваты, причем высота каталитического слоя достигала 5,0 мм.

Окислительное превращение метана проводилось на каталитической установке ПКУ, предназначенной для испытания катализаторов в различных процессах, рисунок 5.

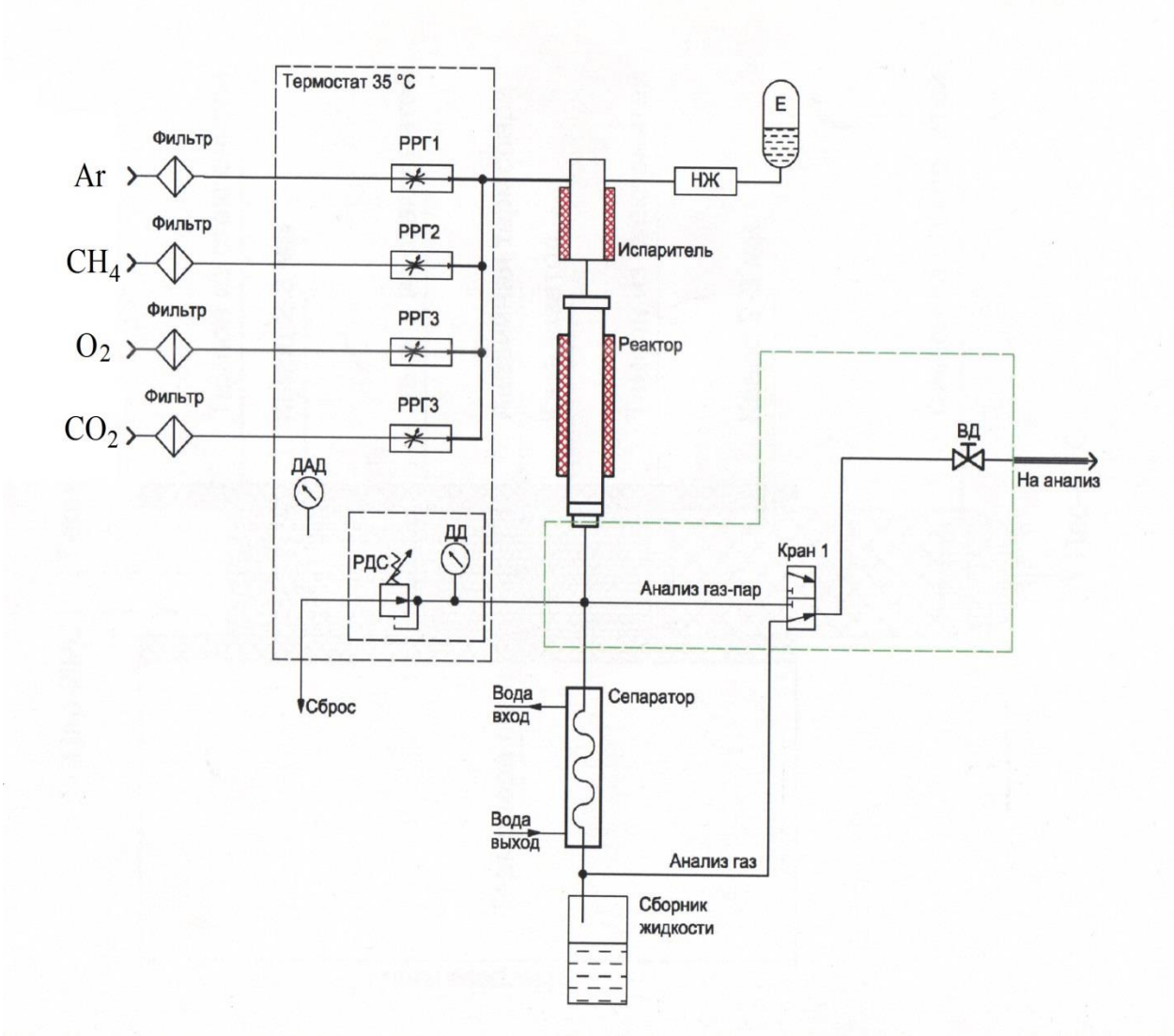


Рисунок 5 – Схема технологической части ПКУ-1

В установке используются массовые тепловые регуляторы расхода газов, на которые из баллонов подаются исходные газы под давлением 5 МПа. Выходы регуляторов соединены друг с другом и имеют общий выход, по которому газ или смесь газов подается на вход испарителя. Если включен только один из регуляторов, на выход поступает поток соответствующего газа. Если включены несколько регуляторов, на выход подается поток газовой смеси. Эта смесь называется газовая исходная реакционная смесь (Газ- ИРС). Реактор изготовлен из кварца и размещается вертикально.Внутри реактора размещается

контейнер с катализатором. Печь нагревает слой катализатора в реакторе до необходимой температуры реакции, подогревает до этой температуры поступающий на слой катализатора поток Пар-ИРС. Печь смонтирована с двумя термопарами – рабочей и аварийной. Спаи данных термопар размещены посередине печи. Конструкция печи обеспечивает необходимую изотермичность реактора в зоне расположения образца катализатора. Контрольная термопара, показывающая температуру в слое катализатора, устанавливается через нижнюю часть реактора. С выхода реактора поток парогазовой смеси направляется на сепаратор, при этом часть потока через кран «Коммутатор» и обогреваемую линию может подаваться на хроматографический анализатор для анализа парогазовой составляющей.Для этого в линию встроен тройник, разделяющий поток выходной смеси. В тех случаях, когда реактор пустой, выходящий из реактора поток представляет парогазовую ИРС (Пар-ИРС). Если в реактор загружен катализатор, выходящий из реактора поток является потоком парогазовой конечной реакционной смеси - Пар-КРС.

Поскольку в каталитических экспериментах только часть исходных веществ превращается в продукты реакции, поток КРС содержит не только продукты реакции, но и непрореагировавшие исходные вещества.

Для управления установкой используется специализированное программное обеспечение. При запуске управляющей программы на мониторе персонального компьютера отображается главное окно программы с изображением мнемосхемы установки.

Главное окно программы содержит мнемосхему установки и следующие элементы управления:

- меню «Файл», «Установка»;
- поля задания значений расхода газов и жидкости, температур испарителя и реактора, поле задания минимального давления в реакторе, панель управления хроматографом и панель управления макросами.

2.3.2 Хроматографический анализ

Анализ исходной смеси и продуктов реакции проводили с использованием хроматографа «ХРОМОС ГХ-1000» с программным обеспечением «Хромос» и на хроматографе "Agilent Technologies 6890N" (США) с компьютерным программным обеспечением. Хроматограф оснащен насадочной и капиллярной колонками. Насадочная колонка используется для анализа H_2, O_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3-C_4 углеводородов, CO и CO_2. Капиллярная колонка используется для анализа жидких органических веществ, таких как спирты, кислоты, альдегиды, кетоны и ароматические углеводороды. Температура детектора по теплопроводности – 200^{o}C, температура испарителя – 280^{o}C, температура колонки – 40^{o}C. Скорость газа-носителя Ar = 10 мл/мин.

Расчет хроматографических пиков осуществлялся по калибровочным кривым, построенным для соответствующих продуктов с помощью программного обеспечения «Хромос» по чистым веществам. С помощью

микрошприца в хроматограф вводились точно отмеренные количества чистых компонентов или смеси веществ с известными концентрациями.

Расчет калибровочных коэффициентов осуществлялся по следующим уравнениям:

$$К_i = \frac{C_i}{S_i} \cdot \frac{Объём}{Разведение}, \quad (9)$$

где $К_i$ – градуировочный коэффициент,

C_i – известная концентрация компонента,

S_i – площадь (или высота) компонента.

Объём, Разведение – поля из паспорта хроматограммы.

Количество вещества при калибровке рассчитывается следующим способом:

$$Q_i = C_i \cdot \frac{Объём}{Разведение}, \quad (10)$$

где Q_i – количество вещества при градуировке,

C_i - известная концентрация компонента,

Объём, Разведение – поля из паспорта хроматограммы.

На основании измеренных площадей пиков, соответствующих количеству вводимого вещества, строился калибровочный график V = f (S), где V - количество вещества в мл, S - площадь пика, выраженная в $см^2$. Концентрации полученных продуктов определяли на основе полученных калибровочных графиков. Баланс по регулирующим веществам и продуктам составлял ± 3,0%.

Степень превращения метана рассчитывалась по формуле:

$$X_{CH4} = ([CH_{4исх}] - [CH_{4вых}] / [CH_{4исх}]) \times 100\% \quad (11)$$

Селективность по выходу CO:

$$S_{CO} = ([CO_{вых}] / [CH_{4исх}] - [CH_{4вых}]) \times 100\% \quad (12)$$

Селективность по выходу H_2:

$$S_{H2} = (([H_{2вых}] / [CH_{4исх}] - [CH_{4вых}]) / 2) \times 100\% \quad (13)$$

Точность анализа составляет ± 5%.

2.4 Физико-химические методы исследования катализаторов

2.4.1 Рентгенофазовый анализ

Фазовый состав и структура синтезированных катализаторов были охарактеризованы методом рентгеновских дифракции на дифрактометре ДРОН-4-0.7 (Россия) в Институте топлива, катализа и электрохимии им. Д.В.

Сокольского, научным сотрудником лаборатории физических методов исследования Григорьевой В.П. Условия проведения рентгенофазового анализа (РФА): CoKα излучение, метод порошка в диапазоне углов 2θ = 5 – 100°.

В лаборатории современной керамики Института нанонауки и нанотехнологий Национального центра научных исследований "Демокрит" (Греция) под руководством д.х.н., профессора Ксандопуло Г.Г. были исследованы катализаторы методом РФА на спектрометре Siemens Spellman DF3 с Cu-Kα (λ = 1,5406Å) излучением с шагом 0,03°/1" в диапазоне 2θ от 5° до 100°, рисунок 6.



Рисунок 6 - Дифрактометр Siemens Spellman DF3

Для исследования полуколичественного рентгеновского анализа к анализируемым образцам добавляли 5% KCl в качестве внутреннего стандарта. Для расчета среднего размера кристаллической решетки использовалось уравнение Шеррера:

$$D = \frac{0.94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \mathrm{Cos}\theta}, \qquad (14)$$

где d - средний размер кристаллита;

0.94 – коэффициент Шеррера,

λ - длина волны рентгеновского снимка,

β – ширина рефлекса на полувысоте (2θ),

θ – угол дифракции (угол Брэгга).

Экспериментальные дифракционные картины сравнивались с базой данных JCPDS (Joint Committee on Powder Difraction Standard) для идентификации фазы.

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) была использована для определения морфологии разработанных катализаторов. Электронно - микроскопические характеристики катализаторов получены на микроскопе ЭМК – 125 К (г. Сумы, Украина) при ускоряющем напряжении 75 kV. Морфология, размер частиц и их химический состав исследовались при увеличении от 24000 до 50000 раз методом реплик с экстракцией с применением микродифракции электронов [99, 100]. Угольные реплики напылялись в вакуумном универсальном посту, затем носитель катализаторов растворялся в HF. Идентификация микродифракционных картин проводилась по картотеке JSPDS 1986г. Образцы исследовались научным сотрудником «ИТКЭ им. Д.В. Сокольского» Комашко Л.В. методом съемки на просвет в виде сухой суспензии с помощью микродифракции.

2.4.3 Сканирующая электронная микроскопия

Морфология синтезированных катализаторов исследовалось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta Inspect from EID8334 (JEOL, Япония) совместно с точечным элементным анализом EDX, рисунок 7.



Рисунок 7 - Образец для анализа и сканирующий электронный микроскоп Quanta Inspect from FEID8334

Перед испытанием образцы были прикреплены в алюминиевом цилиндрическом диске с углеродным клеем внутри микроскопа. Затем проводилось покрытие золотом в приборе POLARONE5100. Напыление было нанесено в вакуумном режиме 2,6 кВ и 25 мА в течение 45 секунд. В результате образец был покрыт золотом толщиной 5 - 10 нм и отправлялся на анализ.

2.4.4 Определение удельной поверхности

Определение удельной площади поверхности и измерение распределения пор в катализаторах проводилось методом БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера)

на анализаторе GAPPV-Sorb 2800, рисунок 8. В качестве газа-носителя использовался азот (99%) с гелием (99%).



Рисунок 8 – Анализатор удельной поверхности GAPPV-Sorb 2800P

Объем пор и средний диаметр пор рассчитывали методом BJH с использованием кривых изотермы десорбции.

2.4.5 Термопрограммированное восстановление

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) является информативным методом, который позволяет установить как температуру, так и степень восстановления металлов - активных компонентов катализаторов. Метод ТПВ находит широкое применение для качественного и количественного описания процессов восстановления гетерогенных катализаторов. Метод заключается в регистрации изменений количества водорода в смеси до и после пропускания ее через катализатор при программированном восстановлении. В настоящее время метод ТПВ является важным и широко применяемым благодаря своей простоте и высокой чувствительности. Более того, проводить восстановление можно в условиях, максимально приближенных к реальным. Это делает полученные результаты более полезными по сравнению с результатами других аналитических методов, полученных, например, в условиях вакуума или инертной атмосферы. Методика ТПВ заключается в восстановлении водородом невосстановленной формы катализатора при линейном повышении температуры. Реакцию восстановления оксида металла водородом можно записать в виде общего уравнения:

$$MO_{(тв)} + H_2 \rightarrow M_{(тв)} + H_2O \qquad (15)$$

Условия, при которых будет протекать восстановление, определяются уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln (pH_2O / pH_2), \qquad (16)$$

где ΔG_T– энергия Гиббса реакции при температуре Т,

ΔG_T^0 – стандартная энергия Гиббса реакции при температуре Т,

pH_2O / pH_2 – парциальные давления H_2O и H_2

Основными частями установки ТПВ являются трубчатый реактор, помещенный в печь, и катарометр. Исследования проводились на автоматизированном анализаторе «Хемосорб» Российского производства. На рисунке 9 представлено окно программы анализатора «Хемосорб» для установки параметров эксперимента.

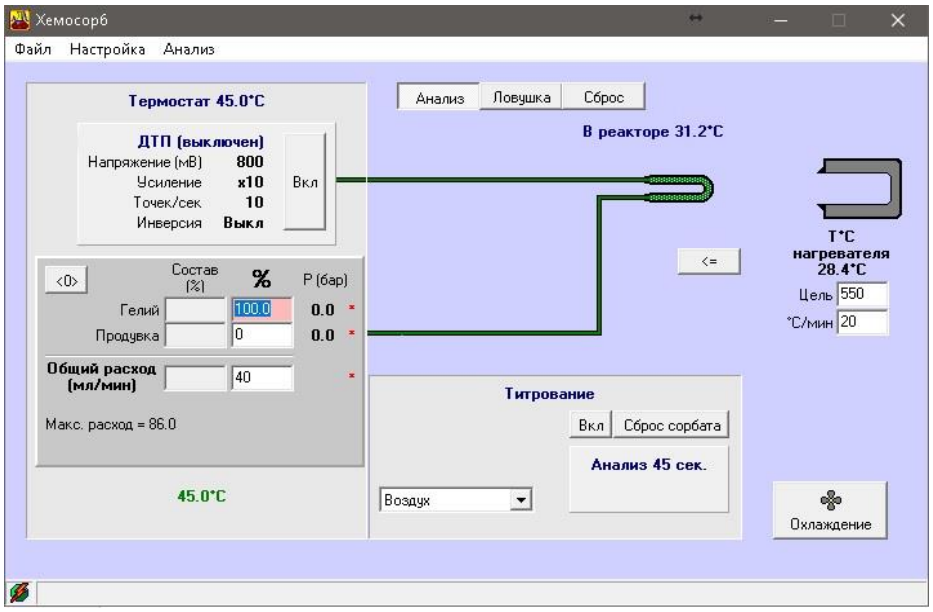


Рисунок 9 - Главное окно программы анализатора «Хемосорб»

Исследуемый образец помещали в кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой печи, температура которой линейно программируется. Достаточно простая конструкция экспериментальной установки позволяла проводить обработку образца различными газами непосредственно перед ТПВ исследованием. Когда образец готов к измерениям ТПВ, через реактор начинали пропускать поток газовой смеси, содержащей 5 об.% H_2 и 95 об.% Ar. Газовый поток проходил сначала через камеру сравнения катарометра, затем через реактор и поступал в измерительную камеру катарометра. По изменению теплопроводности регистрировали изменение концентрации водорода в газовом потоке, вызванном любым процессом восстановления. Поскольку газовый поток через образец постоянен, изменение концентрации водорода пропорционально скорости восстановления катализатора. В результате, восстановление отдельных форм образца отражается пиками на профиле ТПВ.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты исследования парциального окисления, углекислотной конверсии метана в синтез-газ на различных композиционных материалах на основе переходных элементов при варьировании температуры, объемной скорости реакции, соотношения исходных реагентов. Изучено влияние концентрации элементов в композитных материалах и эффективность в реакциях окислительной конверсии метана до синтез-газа.

Ранее был разработан наноразмерный катализатор Pt-Ru/2% Ce/(θ+α)-Al_2O_3 для селективного каталитического окисления CH_4 в синтез-газ. Процесс осуществлялся полностью с образованием синтез-газа с высокой селективностью по H_2 и CO при соотношении H_2: CO = 2,0 только при атомном соотношении Pt : Ru = 2 : 1 или 1 : 1 и коротком времени контакта на Pt-, Ru-и Pt-Ru низкопроцентных катализаторах. Образцы, которые были восстановлены H_2 при высокой температуре, представляли собой смесь наноразмерных частиц Pt -, Ru- и Pt - Ru катализаторов, их сплав в смешанных катализаторах. Установлена корреляция между экспериментальными результатами и данными физико-химических исследований. Исследована активность совместно с физико-химическими свойствами и квантово-химическими расчетами для разработанных низкоконцентрированных Pt - Ru катализаторов. [101]. Однако, в случае Pt - Ru металлических катализаторов их высокая стоимость служит препятствием для широкого применения.

Для того чтобы решить экологические и экономические проблемы, была поставлена задача по удешевлению дорогостоящих катализаторов из благородных металлов. Для этого проведён подбор составов катализаторов, содержащих неблагородные металлы, элементы и оксиды, нанесенные на различные носители, приготовленные более экономичными методами, как, например, горения растворов. Были разработаны катализаторы, приготовленные более дешовым методом горения в растворе, которое осуществлялось в течение короткого периода времени по сравнению с другими традиционными методами приготовления катализаторов. При приготовлении катализаторов не требуются более высокие температуры и не используется дополнительный нагрев для сушки и прокаливания образцов. Была поставлена задача по достижению высоких результатов наболее дешевых оксидных катализаторах, приготовленных современным методом горения растворов.

3.1 Парциальное окисление метана в синтез-газ на Co – Al – Mg – Mn катализаторах

Известно, что кобальтовые катализаторы являются активными в парциальном окислении метана. Они обычно обеспечивают более низкую конверсию метана по сравнению с катализаторами на основе никеля и благородных металлов. Однако металлический кобальт имеет более высокие точки плавления и испарения, что способствует его более низкой спекаемости и скорости дезактивации. [102].

Катализаторы серии $Co(NO_3)_2$ + $Al(NO_3)_3$ + $Mg(NO_3)_2$ + $Mn(NO_3)_2$ + мочевина были приготовлены в муфельной печи, нагретой до 500°C. Сверху были установлены 3 термопары. Все термопары находились в стакане, который располагался внутри муфельной печи, причем первая термопара находилась в нижнем слое раствора, вторая термопара – в среднем слое и третья – в поверхностном слое раствора. В процессе синтеза катализаторов методом горения в растворе осуществляется два режима горения: объемный взрыв и самораспространяющийся режим. В объеме взрывного режима раствор нагревается и вода испаряется. После испарения воды образуется гель. Температура в муфельной печи постепенно растет до критической температуры. Как только температура доходит до критической, экзотермическая реакция осуществляется по всему объему катализатора. На рисунке 10 показан температурно-временной профиль объемного режима горения системы 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% мочевина.

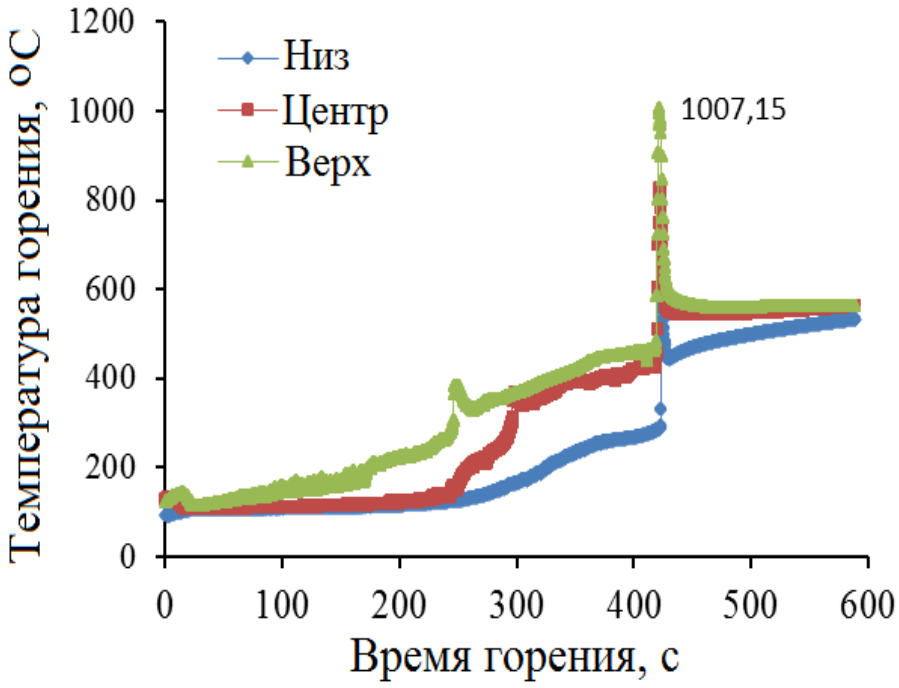


Рисунок 10 - Температурно-временной профиль объемного режима горения системы 12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% мочевина

В процессе синтеза раствор испаряется при T_o = 100°C, начиная с температуры T_1 = 167°C, образуется гель, а с T_2 = 270°C происходит взрыв объемного режима. Максимальная температура в нижней части доходит до 564°C, среднем части – до 825°C, в верхней части доходит до 1007 °C. На рисунке 11 представлен температурно-временной профиль объемного режима горения системы $Al(NO_3)_3$ + $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + $Mn(NO_3)_2$ с различным процентным содержанием элементов.

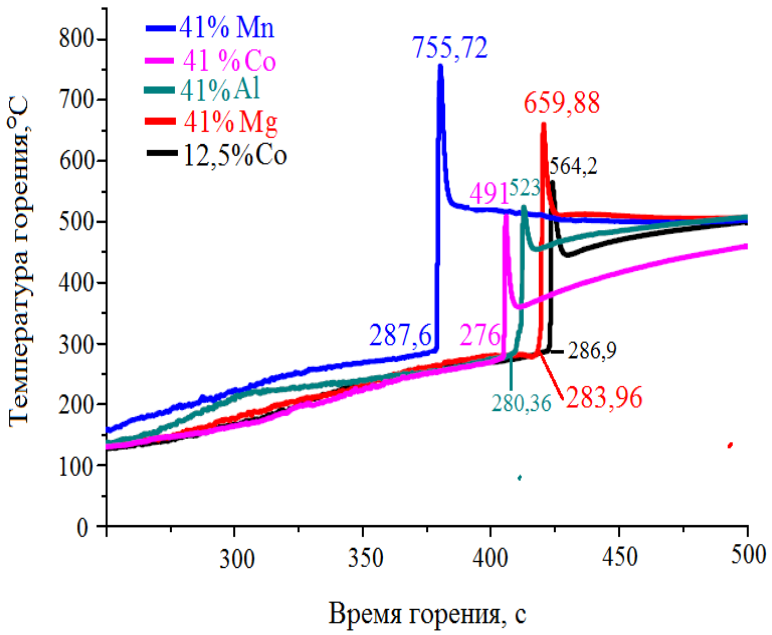


Рисунок 11 - Температурно-временной профиль объемного режима горения системы $Al(NO_3)_3 + Co(NO_3)_2 + Mg(NO_3)_2 + Mn(NO_3)_2$ с различным процентным содержанием элементов

Из рисунка 11, видно, что во время реакции синтеза горения происходит разные объемные режимы температуры, которые могут повлиять на процесс реакции и свойства конечного продукта. Для активных фаз, где концентрация нитрата кобальта и алюминия больше, температуры сгорания являются низкими. Наоборот, в случае, где концентрация нитрата марганца и магния больше, температуры сгорания являются высокими. В таблице 2 показана температура на различных уровнях раствора при синтезе Al – Co – Mg – Mn катализаторов с различным содержанием активных компонентов.

Таблица 2 – Температура в различных слоях при синтезе Al – Co – Mg – Mn катализаторов с различным содержанием активных компонентов

Катализаторы	T_o	T_1	T_2
12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	92,6	286,09	564,2
3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$+ **41% $Mg(NO_3)_2$** + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	97,4	280,36	659,88
3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + **41% $Mn(NO_3)_2$**+ 50% $CO(NH_2)_2$	95,9	287,6	755,72
41% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	97,32	283,96	523,64
3% $Al(NO_3)_3$ + **41% $Co(NO_3)_2$** +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	100,7	276,0	491,71

В таблице 2 приведены температуры в растворе (только нижняя часть раствора) при синтезе Al – Co – Mg – Mn катализаторов с различным содержанием элементов и показана начальная температура (T_o), температура воспламенения (T_1) и адиабатическая температура пламени (T_2). Адиабатическая температура пламени показывает максимальную температуру горения, достигаемую в адиабатических условиях.

Далее было проведено исследование активности 12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% мочевина катализаторов, приготовленных при 300 - 600°C методом горения в растворе в проточной каталитической установке. Условия реакции: 34% CH_4 + 17% O_2 + 49% Ar, объемная скорость 2500 $ч^{-1}$, температура реакции - 900°C. Результаты исследований, проведенных при синтезе катализаторов при различных температурах (от 300 до 600°C), представлены на рисунке 12.

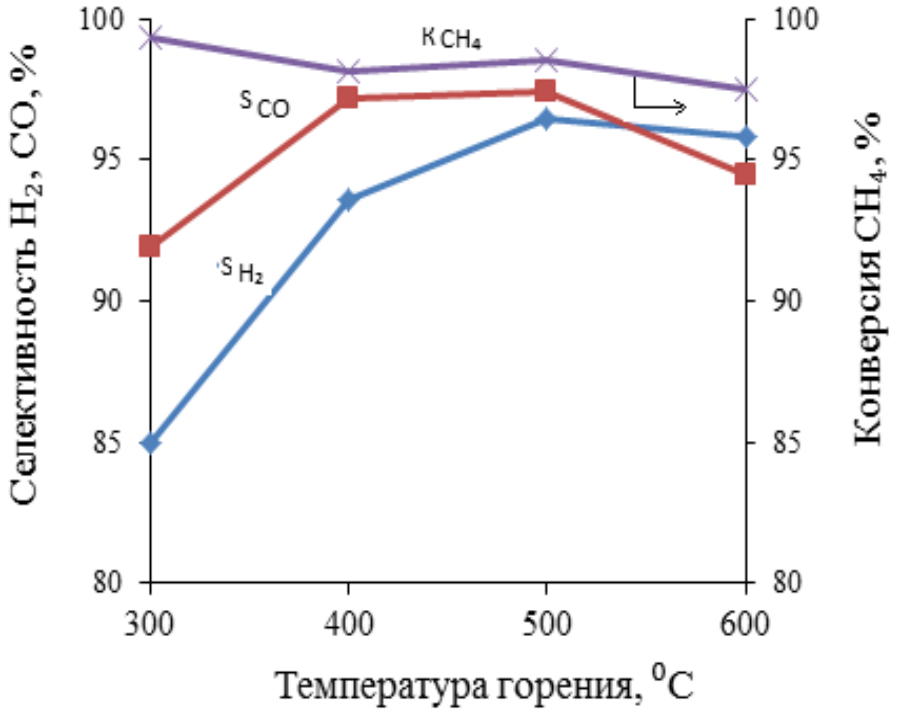


Рисунок 12 – Показатели конверсии метана и селективности по H_2 и CO в зависимости от температуры приготовления катализатора

Катализатор 12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% мочевина приготовленный при 500°C, показал высокие селективности по H_2 (96,5%) и CO (97.4%). Конверсия метана составила 98,5%. Далее для определения активности образцов было проведено варьирование состава катализатора. Серия катализаторов, приготовленных при 500°C, методом горения в растворе была исследована на установке ПКУ-1. Каталитическая реакция проводилась при атмосферном давлении и температуре 900°C. Результаты экспериментов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Показатели конверсии метана и селективностей по H_2 и CO на катализаторах различного состава при окислении метана в синтез–газ

№	Катализаторы	$К_{CH4}$, %	Селективность, %	
			H_2	CO
1	12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	94,71	95,41	99,43
2	41% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	42,06	63,77	74,47
3	3% $Al(NO_3)_3$ + 41% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	99,71	87,92	96,89
4	3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ + 41% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	14,71	19,49	22,58
5	3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 41% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	32,35	42,89	46,90

Как видно из данных таблицы 3, в результате варьирования содержания элементов в Al + Co + Mg + Mn катализаторах было установлено, что в случае наибольшего содержания алюминия и в особенности кобальта катализаторы проявляют наивысшую активность. Максимальной каталитической активностью обладают образцы 12,5% Al + 12,5% Co + 12,5% Mg + 12,5% Mn, 3% Al + 41% Co + 3% Mg + 3% Mn и несколько более низкой - 41% Al + 3% Co + 3% Mg + 3% Mn [102]. В результате анализа данных был синтезирован катализатор состава 20% Al + 20% Co + 5% Mg + 5% Mn. На рисунке 13 представлена зависимость конверсии метана, выхода H_2 и CO, а также соотношения H_2/CO в зависимости от температуры реакции при различных объемных скоростях.

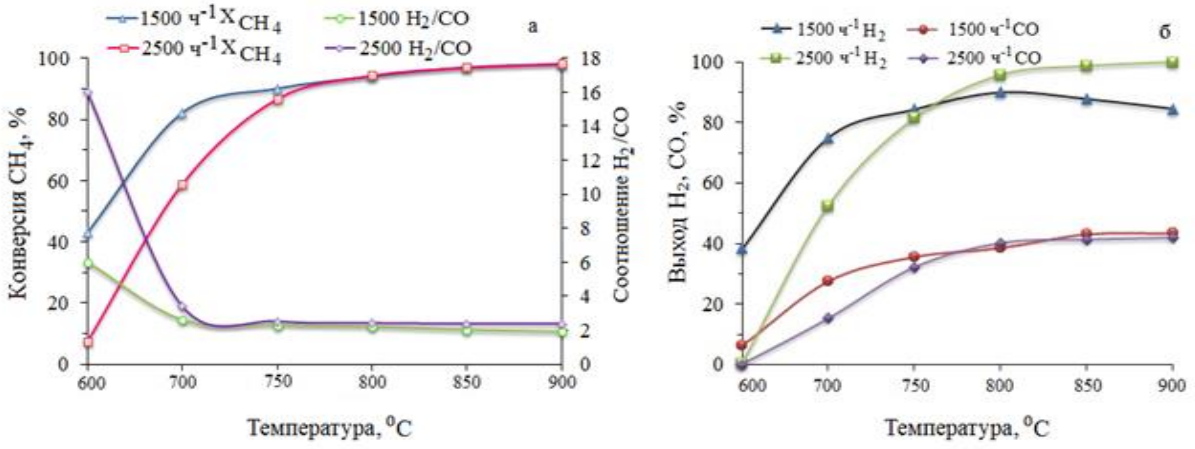
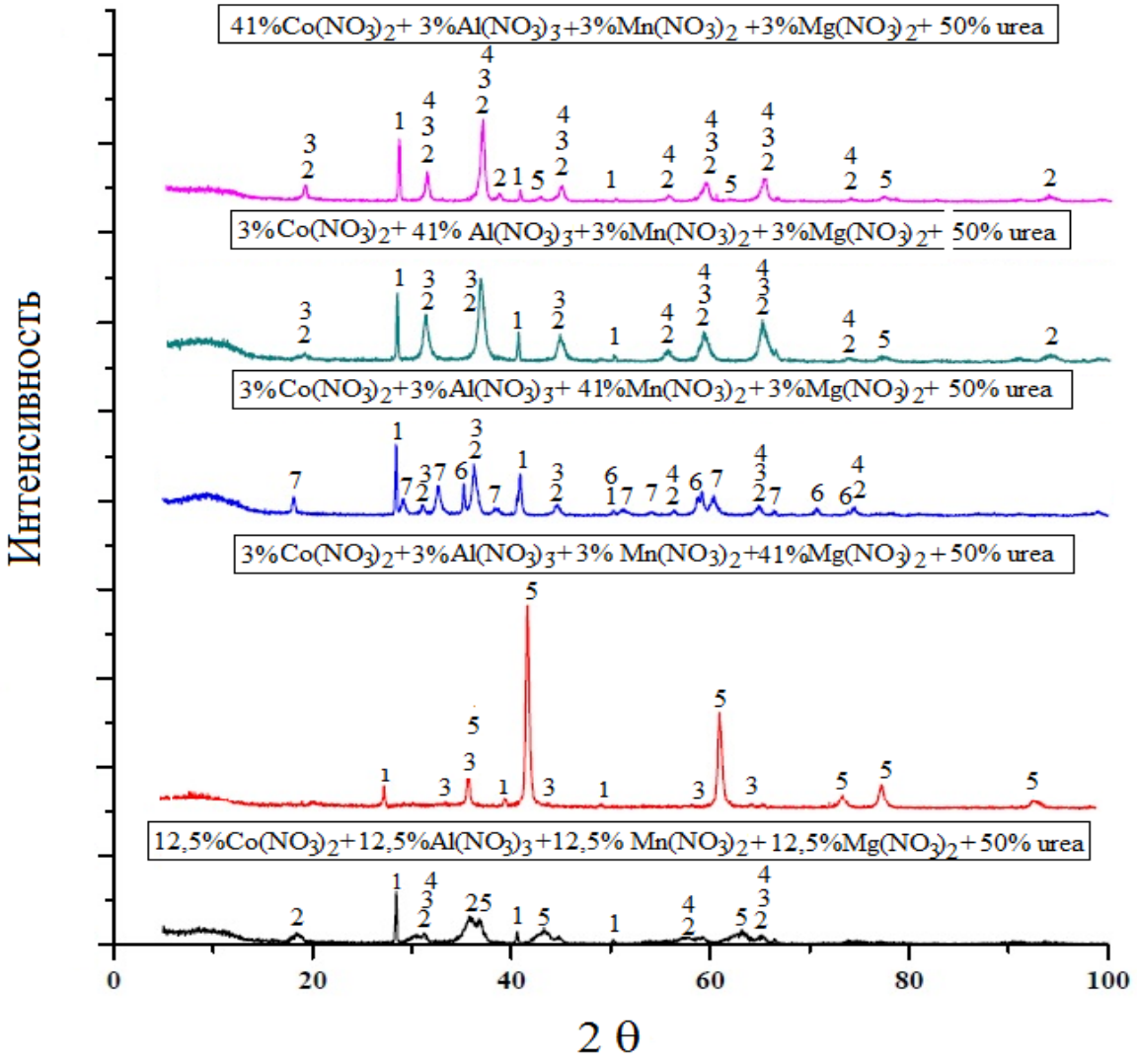


Рисунок 13 - Влияние температуры и объемной скорости на конверсию метана, соотношение H_2/CO (а) и на выход H_2и CO (б)

Анализ полученных данных на рисунке 13 указывает на то, что по конверсии метана, а также по соотношению H_2/CO проведение процесса как при 1500 $ч^{-1}$, так и при 2500 $ч^{-1}$ является практически идентичным. Конверсия метана достигает 95 - 98% в обоих случаях, соотношение H_2/CO, равное 2, достигается при объемной скорости 1500 $ч^{-1}$, начиная с 800^{o}C, что благоприятно для синтезов с целью получения спиртов, олефинов. При 2500 $ч^{-1}$ соотношение несколько превышает 2, но не достигает значения 3. По выходам H_2 и CO наивысшие значения получены при проведении процесса при объемной скорости 2500 $ч^{-1}$. Выход водорода достигает 100%, а выход CO в области 36 - 37%. При осуществлении процесс при 1500 $ч^{-1}$ показатели по выходу водорода снижаются до 80%, а выход CO сохраняется в области 36%.

Методом РФА был изучен фазовый состав серии Al – Co – Mg – Mn катализаторов. На рисунке 14 представлены спектры РФА катализаторов.



1 - KCl, 2 – Co_3O_4, 3 – $MgAl_2O_4$, 4 – $CoAl_2O_4$, 5 – MgO, 6 – MnO, 7 – Mn_5O_8.

Рисунок 14 – Результаты ренгенофазового анализа катализаторов различного состава на основе $Al(NO_3)_3$ + $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + $Mn(NO_3)_2$ + мочевина

В результате рентгенофазовых исследований было установлено, что в образцах присутствуют: Co_3O_4 (JCPDS, 42-1467), 2θ = 19.00, 31.27, 36.85, 38.54, 44.81, 55.65, 59.36, 65,24, 68.63, 94.09; $MgAl_2O_4$ (JCPDS, 21-1152), 2θ = 19,03; 31.27; 36.85; 44.83; 55.66; 59.37; 65.24. $CoAl_2O_4$ (JCPDS, 10-0458), 2θ = 31.20, 36.76, 44.69, 48.91, 55.51, 59.17, 65.06; MgO Periclase, syn (JCPDS, 04-0829), 2θ = 36.95, 42.91, 62.30, 78.61; MnO (02-1150), 34.91, 40.55, 58.72, 70.18, 73.79; Mn_5O_8 (JCPDS, 39-1218), 2θ = 18.11, 28.72, 31.87, 38.28, 47.81, 55.73, 57.99, 66.15.

В таблице 4 представлены текстурные характеристики $Al(NO_3)_3$ + $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + $Mn(NO_3)_2$+ $CO(NH_2)_2$ катализаторов с различным содержанием элементов.

Таблица 4 – Текстурные характеристики $Al(NO_3)_3$ + $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + $Mn(NO_3)_2$+ $CO(NH_2)_2$катализаторов с различным содержанием элементов

Катализаторы	Текстурные свойства		
	Площадь поверхности по БЭТ, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$	Средний размер пор, нм
12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	7,57	0,022	11,83
41% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	5,23	0,015	11,42
3% $Al(NO_3)_3$ + 41% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	6,05	0,021	13,74
3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ + 41% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	7,76	0,032	16,75
3% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ +3% $Mg(NO_3)_2$ + 41% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	5,40	0,019	14,29
20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ +5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$	22,21	0,030	18,46

Как видно из таблицы 4, площадь поверхности по БЭТ колеблется от 5,23 до 22,21 $м^2/г$. Площадь удельной поверхности катализаторов данной системы невысока. Это связано с высокими температурами горения в процессе приготовления катализаторов. Несмотря на это синтезированные катализаторы обладают высокой специфической активностью, что позволяет им конкурировать даже с катализаторами Pt-й группы. На рисунке 15а приведены результаты адсорбции/десорбции N_2 для серии $Al(NO_3)_3$ + $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$

+ $Mn(NO_3)_2$+ $CO(NH_2)_2$ катализаторов, определенные методом БЭТ, а на рисунке 15б - распределение пор по размером.

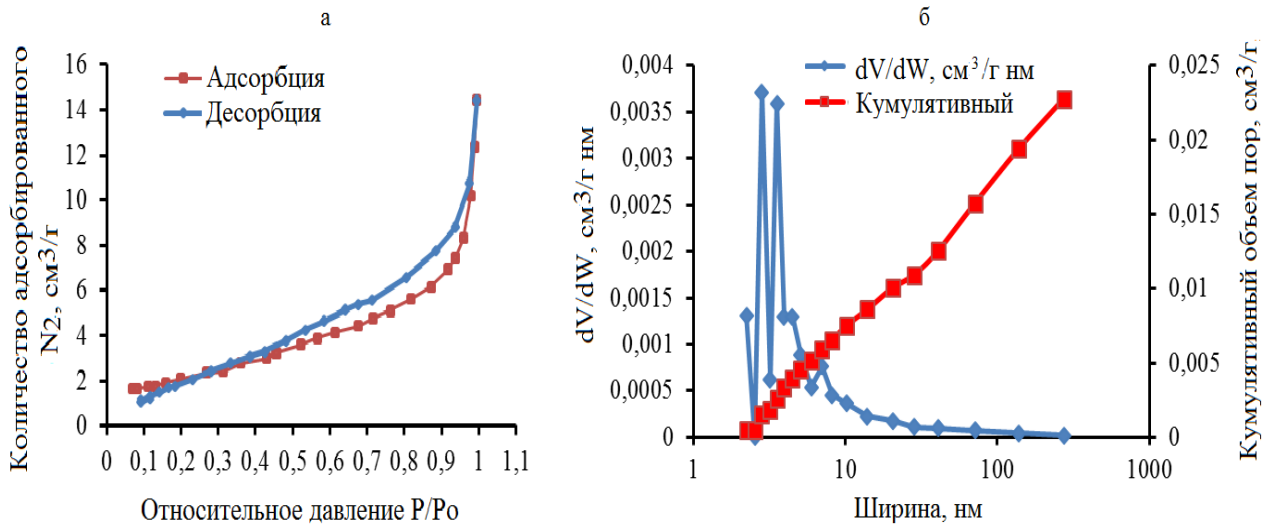


Рисунок 15 - Изотерма адсорбции N_2 и распределение пор по размером 12,5% $Al(NO_3)_3$ + 12,5% $Co(NO_3)_2$ + 12,5% $Mg(NO_3)_2$ + 12,5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% мочевина катализаторах

Кривые изотермы адсорбции/десорбции N_2 мезопористых катализаторов, приготовленных при 500^0C (рисунок 15а) предполагают наличие адсорбционной зависимости IV типа с отчетливой петлей гистерезиса типа H_3, и этот тип изотермы является типичной характеристикой мезопористых структур. Этот результат дополнительно подтверждается соответствующими распределениями пор по размерам БДХ, рисунок 15б.

Электронно-микроскопические исследования были проведены для разработанной серии катализаторов, рисунок 16.

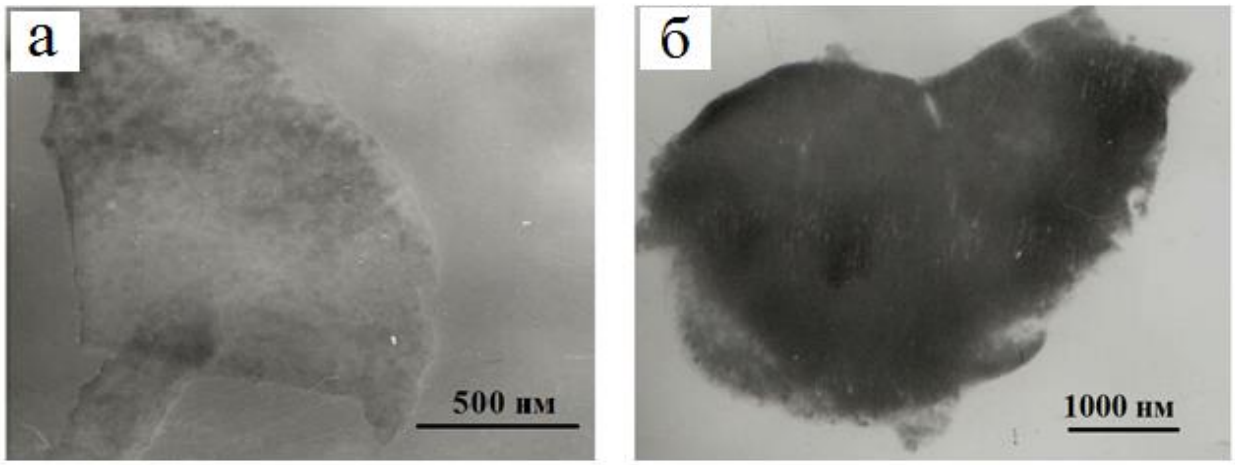


Рисунок 16 - ПЭМ фотографии 41% $Al(NO_3)_3$ + 3% $Co(NO_3)_2$ + 3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$ + 50% $CO(NH_2)_2$ катализаторов

На рисунке 16а, снятом при малом увеличении, показана тонкая пленка с полупрозрачными частицами размером 20-50 нм. Микродифракционная картина представлена большим набором рефлексов и может быть отнесена к смеси фаз: $CoMnO_3$ (JCPDS, 12-476), $AlCo_3C_{0.5}$ (JCPDS, 29-23), Mn_3O_4 (JCPDS, 4-732). На рисунке 16б, снятом при малом увеличении, показан плотный агрегат, по краю которого разлагаются полупрозрачные частицы размером от 20 - 50 нм и более. Микродифракционная картина представлена большим набором рефлексов и может быть отнесена к смеси фаз: MnO_2 (JCPDS, 7-222), Mn (JCPDS, 21-547), α-Mn_2O_8 (JCPDS, 24-508), AlO(OH) Diaspore (JCPDS, 5-355), $MgAl_2O_4$ (JCPDS, 33-853), β-MnO_2Pyrolusite, $CoAl_2O_4$ (JCPDS, 10-458), AlCo (JCPDS, 29-21).

Электронно-микроскопические фотографии 3% $Al(NO_3)_3$ + 41% $Co(NO_3)_2$ + 3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$ катализатора представлены на рисунке 17.

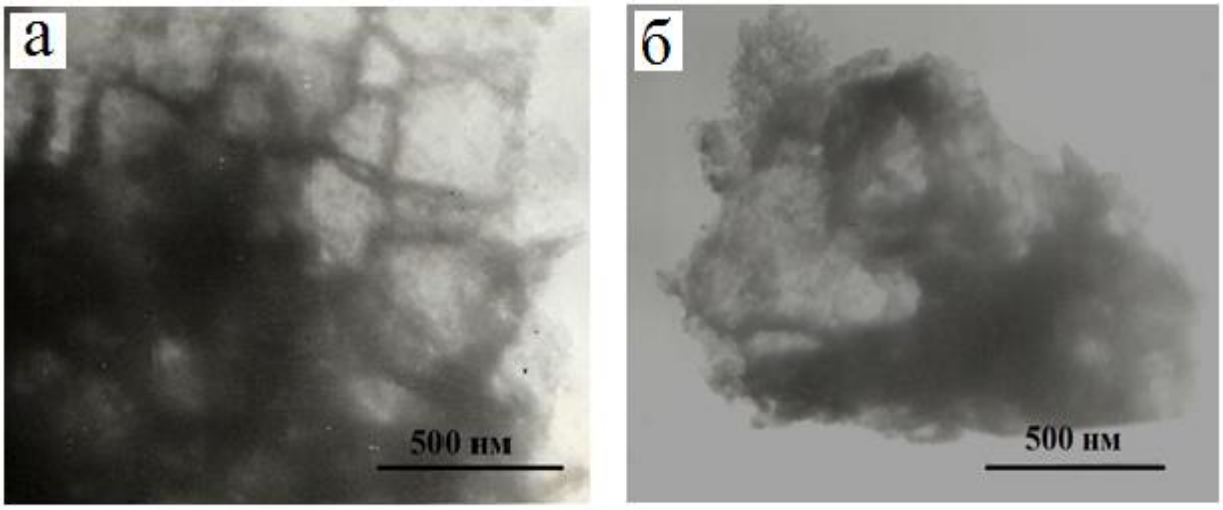


Рисунок 17 - ПЭМ фотографии 3% $Al(NO_3)_3$ + 41% $Co(NO_3)_2$ + 3% $Mg(NO_3)_2$ + 3% $Mn(NO_3)_2$ + 50% $CO(NH_2)_2$ катализаторов

На рисунке 17а показаны частицы размером 20 - 40 нм, располагающиеся на тонкой пленке. Микродифракционная картина представлена рефлексами и соответствует смеси фаз: β-MnO_2 Pyrolisite (JCPDS, 24-735), $MgAl_2O_4$ (JCPDS, 33-853), возможно Co_2O_3 (JCPDS, 2-770). На рисунке 17б показаны агрегаты из полупрозрачных частиц размером 30 - 50 нм и более. Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кольцам, и соответствует смеси фаз: MgO Periclase (JCPDS, 4-839), (Co, Mg)O (JCPDS, 2-1201), ϵ-MnO_2 Akhensrite (JCPDS, 30-820), $MgH_{0.85}$ (JCPDS, 32-611), CoO (JCPDS, 9-402).

Катализатор 20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ + 5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$ также был исследован методом просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 18а показан агрегат из частиц преимущественно размером 20 - 30 нм (реже 10 нм и 40 нм). Микродифракционная картина представлена рефлексами и может быть

отнесена к смеси фаз: 1,48 MnO · 0,15 H_2O (JCPDS, 2-829), $MnCo_2O_{4.5}$ (JCPDS, 32-297), $MnCo_2O_4$ (JCPDS, 23-1237), MgC_2 (JCPDS, 3-748), β-$C_2CoO_4 \cdot 2H_2O$ (JCPDS, 25-250), $MgAl_2(OH)_8$ (JCPDS, 35-1274).

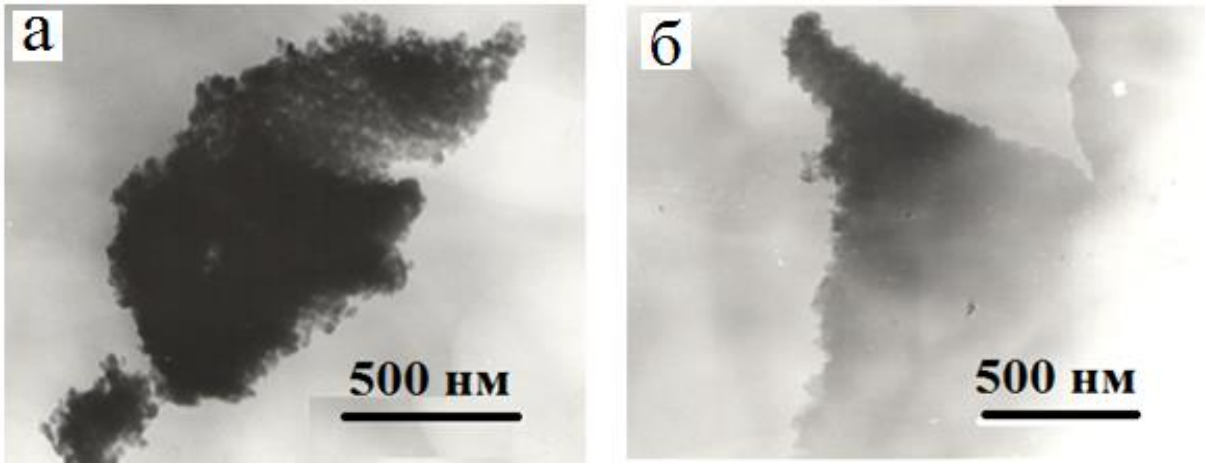


Рисунок 18 - ПЭМ фотографии 20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ + 5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% $CO(NH_2)_2$ катализаторов

На рисунке 18б, снятом при малом увеличении, показан край агрегата с полупрозрачными частицами, размеры которого варьируются от 10 - 20 нм до 70 - 100 нм. Микродифракционная картина представлена большим набором рефлексов и может быть отнесена к смеси фаз: CoOOH в модификации (JCPDS, 26-1107), ϵ-MnO_2 (JCPDS, 12-141), ϕ-$Al_{11}O_{15}N$ (JCPDS, 31-835), CoO (JCPDS, 9-402), Mn_2O_3 Bixbucite (JCPDS, 31-835), Co (JCPDS, 5-727), γ–MnO_2 (JCPDS, 14-644), α-Mn_2O_3 (JCPDS, 24-508), (Co,Mn) $(Co, Mn)_2O_4$ (JCPDS, 18-408).

Образец 20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ + 5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% $CO(NH_2)_2$ был исследован также методом сканирующей электронной микроскопии, рисунок 19.

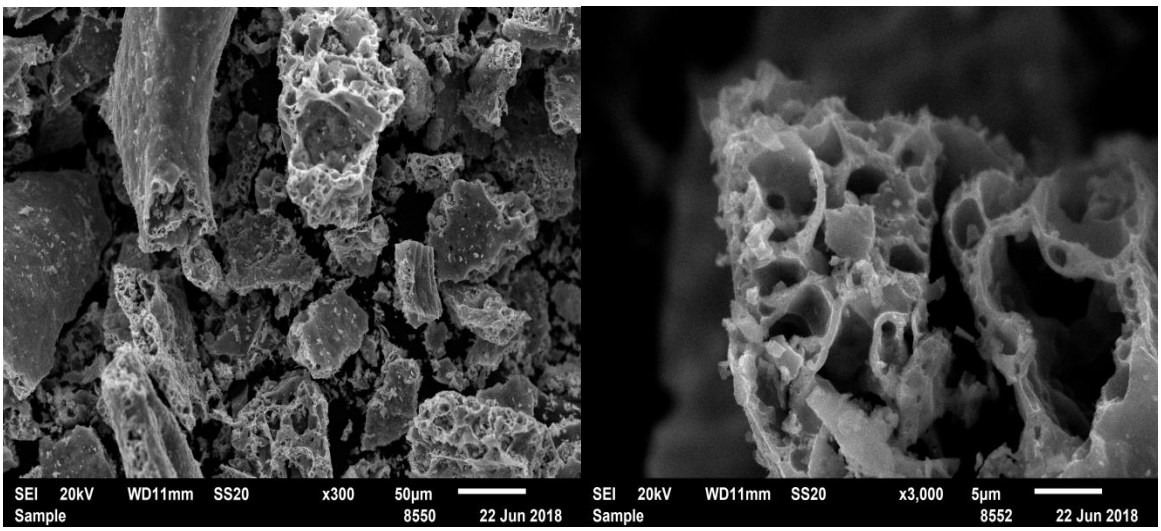
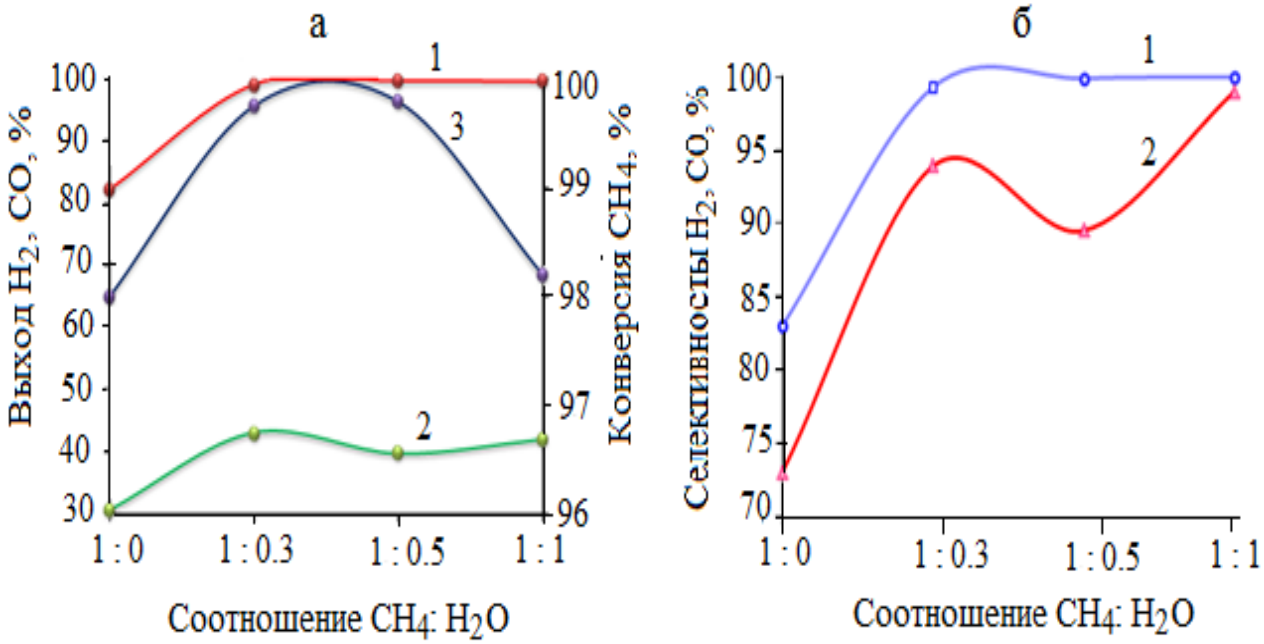


Рисунок 19 – СЭМ фотографии 20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ + 5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 50% $CO(NH_2)_2$ катализаторов

Из рисунка 19 видно, что разработанные катализаторы имеют широкие поры, которые играют решающую роль в каталитической активности этих материалов.

Разработанные катализаторы на основе Co и Al позволяют достигать 94 - 99% конверсии метана при селективности по водороду и CO 87 - 95% и 96 - 99%, соответственно. Известно, что добавление паров воды в реакционную смесь для процесса окисления метана влияет на выход и селективность продуктов. Для этой цели проводилось добавление паров воды при разных соотношениях по отношению к метану. Варьирование соотношения CH_4 : H_2O от 1 : 0 до 1 : 1 в условиях (T = 900°C, W = 2500 $ч^{-1}$) для вышеуказанного катализатора позволило увеличить выход и селективность по целевым продуктам. Результаты данных представлено на рисунке 20.



а) 1 - H_2, 2 - CO, 3 - CH_4; б) 1 - H_2, 2 – CO.

Рисунок 20 – Влияние содержание паров воды в реакционной смеси на выход (а) и селективность(б) процесса по H_2 и CO

Анализ данных показывает, что добавление паров воды в реакционную смесь от соотношения CH_4 : H_2O = 1 : 0 до соотношения CH_4 : H_2O = 1 : 0,3 положительно влияет на показатели процесса. В дальнейшем идет спад по всем показателям до соотношения CH_4 : H_2O = 1 : 0,5 и повторный дальнейший рост всех значений до следующих показателей: выход водорода достиг 100%, начиная с соотношения CH_4 : H_2O = 1 : 0,3. При этом выход CO варьировался в пределах 40 - 43%. В отличие от значений выходов продуктов конверсия метана имела максимальные значения только в интервале CH_4 : H_2O = 1 : 0,3 - CH_4 : H_2O = 1 : 0,5., что, соответственно, повысило селективность до максимальных

значений 98 - 99% при дальнейшем повышении содержания паров в смеси до соотношения $CH_4 : H_2O = 1 : 1$. Известно, что роль паров воды в окислительном превращении метана уникальна.

Из полученных результатов видно, что оптимальными условиями для получения синтез-газа являются: 98% конверсия CH_4, выход целевых продуктов: H_2 – 98 – 99% и CO – 40 - 43%, T = 900°C и W = 2500 $ч^{-1}$. Содержания паров в смеси варьируется от $CH_4 : H_2O = 1 : 0,3$ до $CH_4 : H_2O = 1 : 1$ соотношений. Оптимальными условиями для максимальной работы данного катализатора являются: объемная скорость 2500 $ч^{-1}$ при температуре 900°C. Установлено присутствие в катализаторах простых и смешанных оксидов, алюминатов металлов и структур шпинельного типа, присутствие которых способствует активной работе катализаторов окислительного превращения метана.

Таким образом, установлено, что синтезированные 20% $Al(NO_3)_3$ + 20% $Co(NO_3)_2$ +5% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$+ 50% мочевина катализаторы являются активными в реакции парциальной и паро-кислородной конверсии метана в синтез-газ.

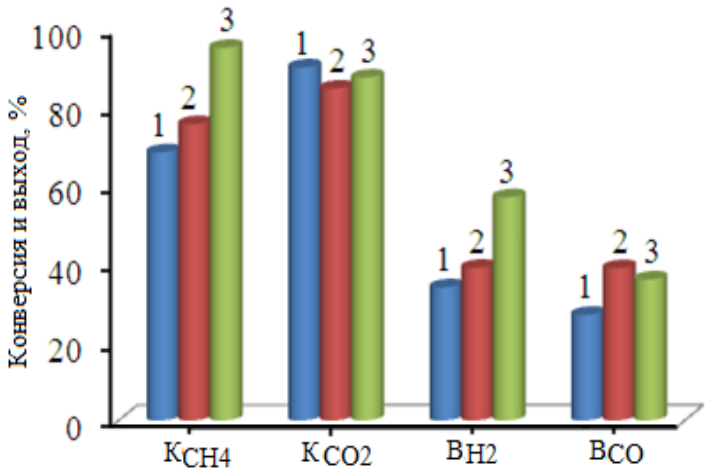
3.2 Сухой риформинг и окислительная конверсия метана в синтез-газ в присутствии Ni – Co – Mg – Ce катализаторов

Активность 23% $Ni(NO_3)_2$ + 13% $Co(NO_3)_2$ + 9% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Ce(NO_3)_2$ + 50% глицин + 36,15% $Al(NO_3)_3$ + 1,85% $Mg(NO_3)_2$катализаторов, полученных в процессе горения в растворе, была исследована в процессах углекислотной конверсии и окислительного превращения метана. Исследования проведены при различных объемных скоростях, температурах и составе реакционной смеси.

Катализаторы, приготовленные по методу горения в растворе на основе Ni – Co – Mg – Ce, получали из порошковых смесей. Образцы предварительно нагревали в электрической печи при 700 – 900°C в течение нескольких минут. Вторая серия катализаторов была приготовлена традиционным способом пропитки по влагоемкости дисперсного Al_2O_3 (размер гранул 100 - 200 мкм, S - 57,7 $м^2/г$) водными растворами нитратов металлов с последующим прогревом на воздухе при 250°C в течение 5 ч и 600°C в течение 2 ч.

Для окисления использовали газовую смесь, содержащую метан и двуокись углерода (или кислород), разбавленную инертным газом (Ar) в присутствии и отсутствии водяного пара.

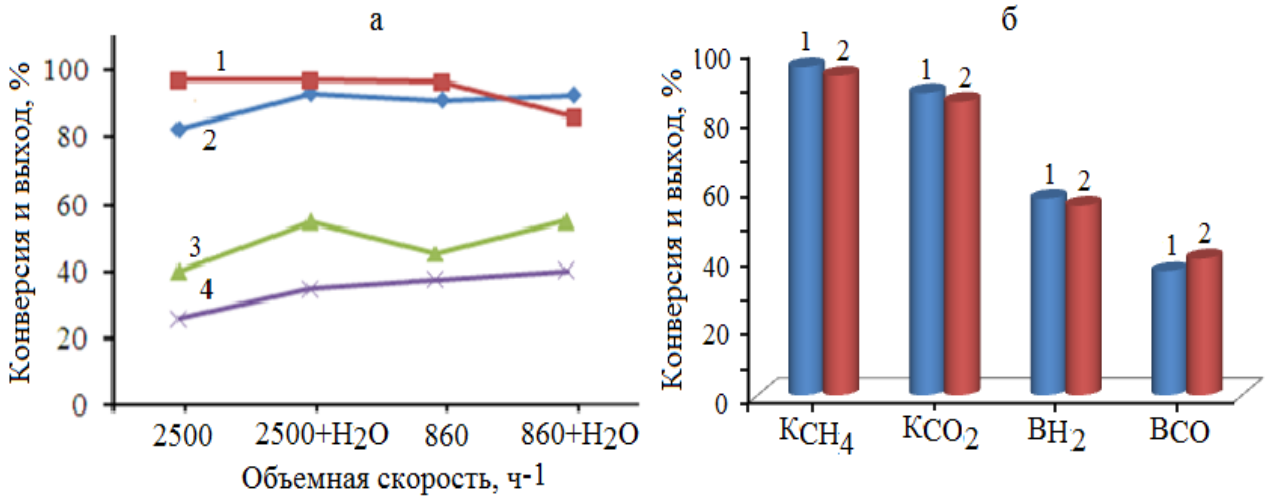
Сухой риформинг метана изучался на катализаторе 23% $Ni(NO_3)_2$ + 13% $Co(NO_3)_2$ + 9% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Ce(NO_3)_2$ + 50% глицин + 36,15% $Al(NO_3)_3$ + 1,85% $Mg(NO_3)_2$, полученном методом горения в растворе при W = 860 $ч^{-1}$ и соотношении компонентов реакционной смеси $CH_4 : CO_2 : Ar = 33,3 : 33,3 : 33,3$, а также при W = 2500 $ч^{-1}$ при соотношении компонентов смеси $CH_4 : CO_2 : Ar = 46,7 : 23,3 : 30,0$. Исследования проводились как в отсутствие, так и в присутствии водяного пара в реакционной смеси. На рисунке 21 показано влияние объемной скорости и добавления водяного пара на конверсию сырья и выход продуктов реакции.



1 - 2500 $ч^{-1}$ в отсутствие водяного пара, 2 - 860 $ч^{-1}$ в отсутствии водяного пара, 3 – 860 $ч^{-1}$ в присутствии водяного пара.

Рисунок 21 - Влияние объемной скорости и добавления водяного пара на конверсию сырья и выход продуктов реакции

Из рисунка видно, что при уменьшении объемной скорости от 2500 $ч^{-1}$ до 860 $ч^{-1}$ конверсия CH_4, выходы H_2 и CO увеличиваются, а добавление водяного пара еще более повышает конверсию сырья и выход H_2. Аналогичные эксперименты были проведены на том же составе катализатора, однако приготовленного методом пропитки по влагоемкости при объемных скоростях 860 и 2500 $ч^{-1}$ при 850 и 900°C в присутствии и отсутствии водяного пара.

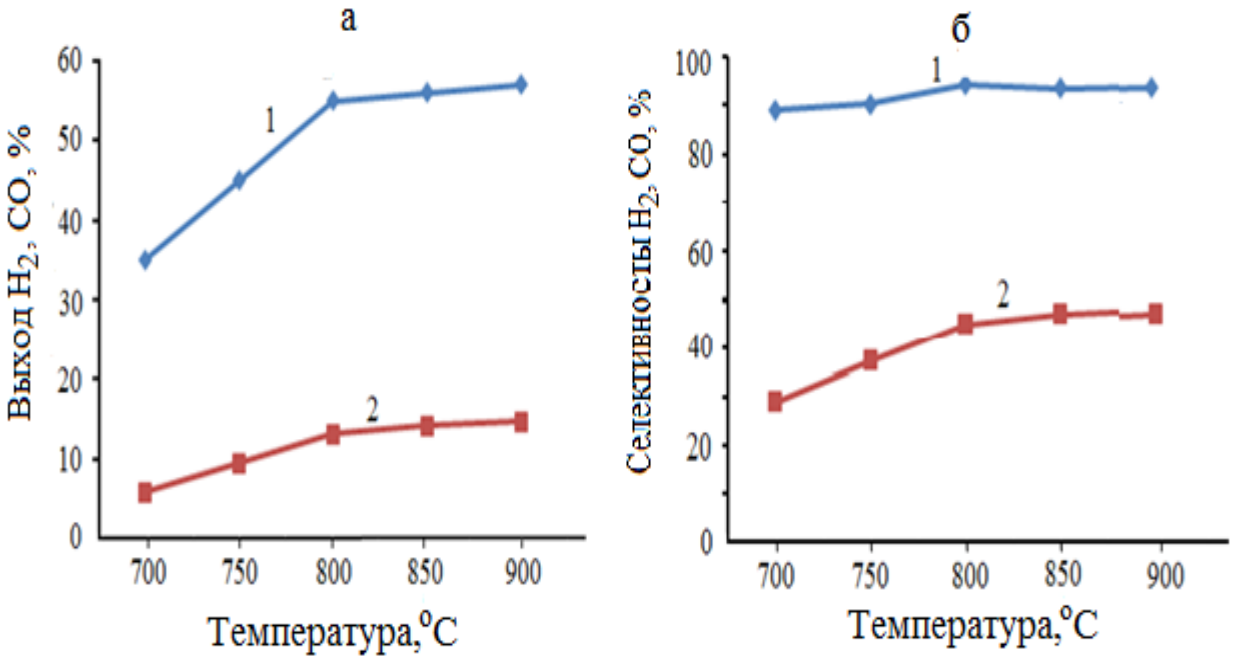


а) 1 – K_{CO2}, 2 – K_{CH4}, 3 – B_{H2}, 4 – B_{CO}. б) 1 - метод СВС, 2 - метод пропитки.

Рисунок 22 - Зависимость конверсии сырья и выхода продуктов реакции от условий проведения процесса углекислотной конверсии на катализаторе, приготовленном методом пропитки (а) и влияние способа приготовления катализатора на параметры процесса углекислотной конверсии при W = 860 $ч^{-1}$, + H_2O

Из рисунка 22 видно, что так же, как и в случае SCS катализаторов, добавление водяного пара способствовало селективному получению H_2 и CO, причем более высокие выходы были получены при объемной скорости 860 $ч^{-1}$. Сравнительные результаты, представленные на рисунке 22 б, показывают, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу СВС, при котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2.

Исследование активности катализаторов на основе исходной смеси 43% $Ni(NO_3)_2$ + 4% $Co(NO_3)_2$ + 2% $Mg(NO_3)_2$ + 1% $Ce(NO_3)_2$ + 50% глицин + 36,15% $Al(NO_3)_3$ + 11,85% $Mg(NO_3)_2$, приготовленных методом горения растворов, проводилось также в прцессе окислительной конверсии метана. Смесь 34% CH_4, 17% O_2 и 50% (Ar ± H_2O), CH_4 : O_2 = 2 : 1 использовалась для исследования окисления метана в синтез-газ в интервале температур 700 - 900°C. Результаты по выходу водорода и CO, а также селективности по целевым продуктам для этих катализаторов в зависимости от температуры (700 - 900°C) показаны на рисунках 23а и 23б.

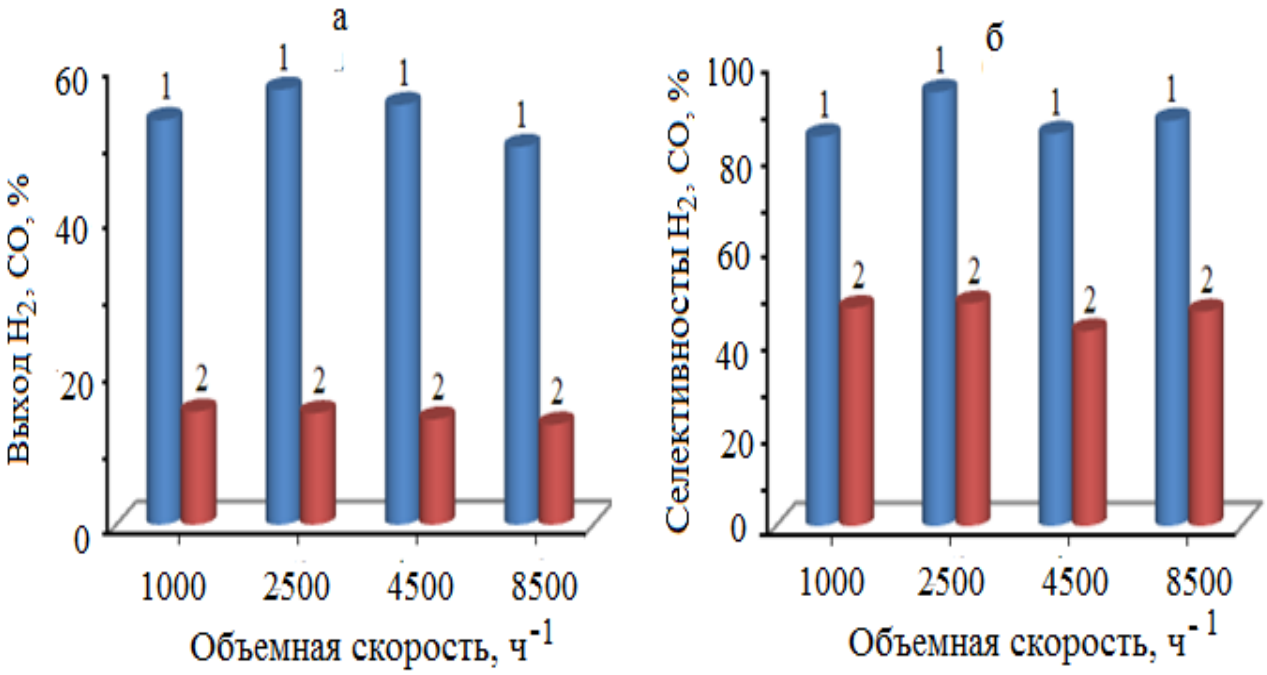


а - выход: 1 - H_2, 2 - CO; б – селективность: 1 - H_2, 2 - CO; W = 2500 $ч^{-1}$.

Рисунок 23 - Влияние изменения температуры процесса на выход (а) и селективность (б) по H_2 и CO на катализаторе 43% $Ni(NO_3)_2$ + 4% $Co(NO_3)_2$ + 2% $Mg(NO_3)_2$ + 1% $Ce(NO_3)_2$ + 50% глицин + 36,15% $Al(NO_3)_3$ + 13,85% $Mg(NO_3)_2$

В результате изменения температуры было установлено, что проведение процесса при 900°C позволяет достичь самых высоких значений как выхода, так и селективности по H_2 и CO, но отношение H_2/CO снижается с 6,1 (T = 700°C) до 3,9 (T = 900°C) при W = 2500 $ч^{-1}$.

На данном катализаторе определялись выходы водорода и CO, их селективность, а также соотношение H_2/CO, которое играет важную роль в дальнейших синтезах спиртов и углеводородов, при изменении температуры и объемных скоростей от 1000 до 8500 $ч^{-1}$. Показано, что наиболее высокие показатели выхода и селективности по целевым продуктам возможно получить при объемных скоростях от 1000 до 2500 $ч^{-1}$. Например, до 55,8 - 56,9% H_2, 14,6% CO с селективностью до 93,6% по водороду и 48% по CO, соотношение H_2/CO = 3,8 - 3,9 были достигнуты при W = 2500 $ч^{-1}$. Аналогичные результаты были получены при объемной скорости 1000 $ч^{-1}$. Дальнейшее увеличение объемной скорости приводило к снижению показателей процесса, рисунок 24а и 24б.



а - выход: 1 - H_2, 2 - CO; б – селективность: 1 - H_2, 2 - CO; W = 2500 $ч^{-1}$.

Рисунок 24 - Влияние изменения объемной скорости процесса на выход (а) и селективность (б) по H_2 и CO на катализаторе 43% $Ni(NO_3)_2$ + 4% $Co(NO_3)_2$ + 2% $Mg(NO_3)_2$ + 1% $Ce(NO_3)_2$ + 50% глицин + 36,15% $Al(NO_3)_3$ + 13,85% $Mg(NO_3)_2$

Проведены исследования при добавлении водяного пара к исходной реакционной смеси и изменении соотношения CH_4 : H_2O (1 : 0, 1 : 1, 1 : 0,5, 1 : 0,3, 1 : 0,25) на разработанных катализаторах. Установлено, что добавление водяного пара при соотношении CH_4 : H_2O = 1: 0,5 незначительно увеличивает выход синтез-газа. При этом увеличивается выход H_2 с 55,8 - 56,9% до 63,0 - 64,0%, а CO - с 14,0% до 15,6 - 15,8%. Дальнейшее увеличение содержания паров до соотношения CH_4 : H_2O = 1: 1 приводит к снижению выхода и селективности. Соотношение H_2/CO остается практически неизменным в диапазоне 3,9 - 4,0. Уменьшение разбавления реакционной смеси (в результате

уменьшения содержания Ar) увеличивает выходы H_2 (с 55,8 до 69,7%) и CO (с 14,0 до 21,0%), но снижает селективность по продуктов (H_2 - до 53,7%, CO – до 32,5%) при сохранении соотношения H_2 : CO = 3,3.

Таким образом, были исследованы 23% Ni + 13% Co + 9% Mg + 5% Ce/ 36,15% Al + 1,85% Mg катализаторы, полученные методом горения растворов и пропитки в условиях сухой конверсии и окисления метана при различных объемных скоростях, температурах и различных составах реакционной смеси. Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтезагорения растворов, в котором получены более высокие значения конверсии сырья и выхода H_2. В результате изменения температуры было установлено, что проведение процесса при 900°C позволяет достичь высоких значений как выхода, так и селективности по H_2 и CO, но отношение H_2/CO снижается с 6,1 (T = 700°C) до 3,9 (T = 900°C) при W= 2500 $ч^{-1}$. Установлено, что добавление водяного пара в соотношении CH_4 : H_2O = 1 : 0,5 незначительно увеличивает выход синтез-газа, при этом увеличивается выход H_2 с 55,8 - 56,9% до 63,0 - 64,0%, а CO - с 14,0% до 15,6 - 15,8% [103].

Из сравнения данных по окислителной конверсии CH_4 на катализаторах состава 43% $Ni(NO_3)_2$ + 4% $Co(NO_3)_2$ + 2% $Mg(NO_3)_2$ + 1% $Ce(NO_3)_2$/36,15% $Al(NO_3)_3$ + 11,85% $Mg(NO_3)_2$, приготовленных методом СВС и пропитки установлено, что значения показателей процесса также являются достаточно близкими [104, 105].

3.3 Парциальное окисление метана в синтез-газ на La – Mg – Mn – Ni – Al катализаторах

В современном мире природный газ является основным источником для получения синтез-газа из метана. Производство синтез-газа постоянно совершенствуется, поскольку необходимость данного сырья в нефтехимической промышленности растет с каждым годом. Также синтез-газ используется в качестве экологически чистого источника энергии. Поэтому нахождение путей активации CH_4 и вовлечения для целенаправленного получения полупродуктов органического синтеза является важной задачей нефтехимической промышленности. В связи с этим методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, а именно современной его модификацией - процессом горения в растворе были приготовлены La – Mg – Mn – Ni - Al катализаторы.

Непрерывное увеличение потребления топлива в энергетике, различных отраслях химической, нефтехимической промышленности и на транспорте приводит к росту объема поступающих в атмосферу вредных веществ. Особенно это становится все более актуальным в связи с ужесточенными требованиями к качеству производимых базовых и сырьевых промежуточных продуктов нефтехимической отрасли [106-108]. Поэтому стратегическое значение имеют исследования, направленные на разработку различных катализаторов для комплексной очистки газовых выбросов промышленности, а также катализаторов, эффективно работающих в области получения синтез газа.

Известно, что активность многокомпонентных катализаторов является сложной функцией химического состава и параметров микро- и макроструктуры. Природа активных центров, дисперсность активных компонентов, морфология поверхности, наличие в структуре микронапряжений и дефектов, в свою очередь, определяются условиями синтеза и последующей термообработки образцов, поэтому в последнее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов для получения синтез газа [109,110].

К таким перспективным методам относятся синтез горением, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и другие способы приготовления, в которых для получения активных компонентов катализаторов используется энергия экзотермических реакций. Основные преимущества этих методов - низкие энергетические затраты; короткие времена синтеза; отсутствие необходимости использования дорогостоящего оборудования; возможность одностадийного превращения неорганических материалов в конечные продукты с использованием химической энергии реакции; увеличение нестехиометрических фаз продуктов вследствие высокого термического градиента и быстрой скорости охлаждения [111-114].

Для синтеза целевых катализаторов были использованы азотнокислые соединения различных металлов, в частности: лантан (III) азотнокислый 6 водный (хч), марганец (II) азотнокислый (хч), магний азотнокислый 6 водный (чда), никель азотнокислый 6 водный (ч), алюминий азотнокислый 9 водный (чда), а также глицин (ч). Предварительная прокалка и обработка солей не производилась. Все используемые соли взвешивались и тщательно перемешивались в агатовой ступке. Затем смесь солей перемещалась в кварцевый стакан. Подливалось 10мл дистиллированной воды, подогретой до 80^{o}C. После полного растворения всех присутствующих солей стакан с раствором перемещался в муфельную печь, предварительно нагретую до 500^{o}C. Через 5 - 8 мин приготовленный раствор полностью сгорал, приобретая в несколько раз увеличенный объем. После остывания катализаторы собирались в стеклянные бюксы для хранения.

Была приготовлена серия образцов с различным соотношением активных компонентов La – Mg – Mn – Ni - Al методом горения в растворе. Активность разработанных катализаторов в реакции окислительного превращения метана в присутствии кислорода определялась в проточной каталитической установке (ПКУ-1) при атмосферном давлении в кварцевом реакторе в температурном диапазоне 600 - 900°C. Для исследований использовалось смесь газов CH_4 : O_2 : Ar (2 : 1 : 2.8), (34% : 17% : 49%).

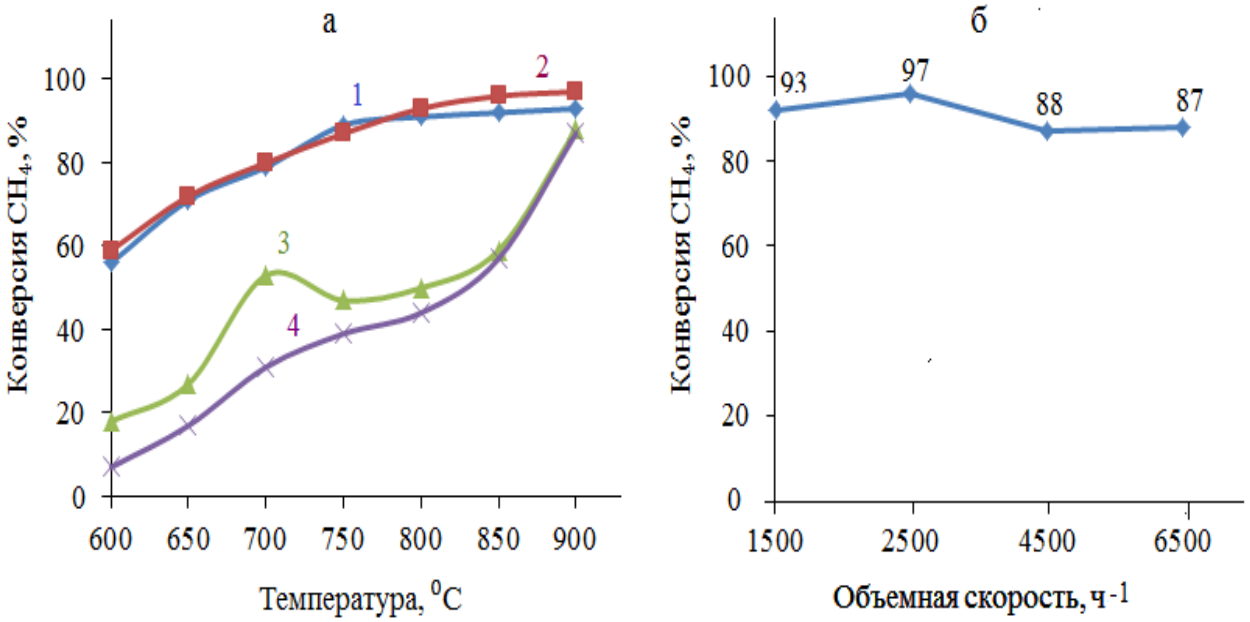
Для определения активности катализаторов следующего состава La – Mg – Mn – Ni – Al после тщательного изучения литературных данных были подобраны следующие оптимальные условия: объемная скорость 2500 ч$^{-1}$ в интервале температур 600 - 900^{o}C. В процессе неоднократно проводимых опытов было установлено, что при 900^{o}C достигается максимальный выход конверсии метана в синтез-газ. В таблице 5 представлены результаты выходов CO и H_2 для каждого катализатора с определенным набором металлов.

Таблица 5 - Катализаторы для окисления метана в синтез-газ, полученные методом горения в растворе

№	Состав катализаторов, % масс.	Выход, %	
		CO	H_2
1	5% $La(NO_3)_3$ + **20% $Mg(NO_3)_2$**+ 10% $Mn(NO_3)_2$ + 5% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$+50% $C_2H_5NO_2$	3	7
2	5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ **20% $Mn(NO_3)_2$** + 5% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$+50% $C_2H_5NO_2$	11	44
3	5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + **20% $Ni(NO_3)_2$** + 10% $Al(NO_3)_3$+50% $C_2H_5NO_2$	21	65
4	5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 10% $Mn(NO_3)_2$ + 5% $Ni(NO_3)_2$ + **20% $Al(NO_3)_3$**+50% $C_2H_5NO_2$	10	42

Из таблицы 5 видно, что оптимально выгодный состав катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10%$Al(NO_3)_3$ + 50% глицин с выходом CO и H_2 до 21% и 65%, соответственно.

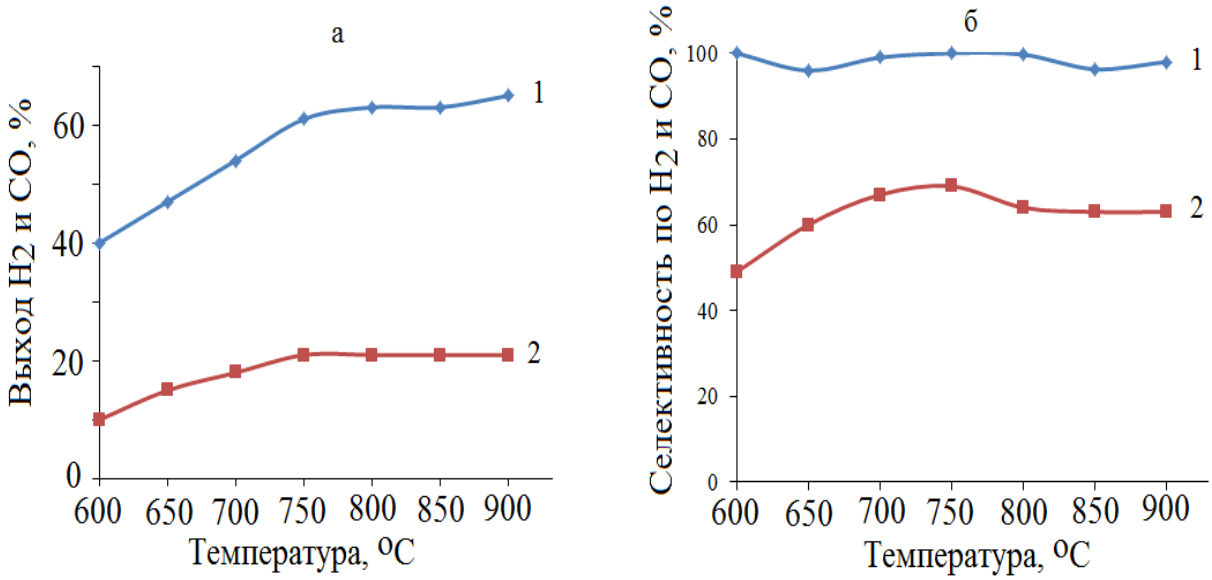
В процессе испытаний была выявлена необходимость исследовать данные катализаторы не только при объемной скорости 2500 $ч^{-1}$, но и при 1500, 4500 и 6500 $ч^{-1}$. Результаты проведенных опытов на активном катализаторе 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин,представлено на рисунке25.



1 – 1500 $ч^{-1}$, 2 – 2500 $ч^{-1}$, 3 – 4500 $ч^{-1}$, 4 - 6500 $ч^{-1}$.

Рисунок 25 – Конверсия метана на катализаторе состава 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицина при в различных объемных скоростях

Как видно из рисунка 25, увеличение объемной скорости не способствует росту конверсии метана в синтез-газ. Это, возможно, связано с тем, что в процессе увеличения объемной скорости поток газа не успевает вступить в полный контакт с катализатором для разрушения органической молекулы до составных продуктов. На рисунке 26 показана зависимость выхода и селективности от температуры процесса на 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализаторе.



а и б) 1 - H_2, 2 – CO.

Рисунок 26 – Показатели выхода (а) и селективности (б) в зависимость от температуры процесса на 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализаторе

Таким образом установлено, что наиболее высокие выходы H_2 (65%), CO (21%) при селективности по H_2 (98%) и CO (63%) достигаются при объемной скорости 2500 $ч^{-1}$. Оптимальный выход был зафиксирован в интервале температур 800 - 900°C, давлении 0,039 мПа [115].

Разработанные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов, в результате чего установлено, что в процессе проведения испытаний на проточной каталитической установке в структуре катализатора происходит ряд изменений.

На рисунке 27 представлены спектры РФА для катализатора состава 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин. Условия проведения РФА анализов: начальный угол = 6,00; конечный угол = 100,00; шаг = 0,020; экспозиционная доза = 0,6; скорость = 2 г/мин; максимальное число импульсов = 821.

В результате полученных данных было определено, что в катализаторах присутствуют следующие фазы: Ni (рефлексы A°: $2{,}03_{35}$; $1{,}89_{52}$; $1{,}76_{12}$; $1{,}26_{94}$;$1{,}24_{53}$ – ASTM, 4-850); MgO периклаз (рефлексы: $2{,}51_{54}$; $2{,}41_{82}$; $1{,}48_{52}$;

$1{,}36_{26}$; $1{,}33_{04}$; $1{,}21_{59}$ – ASTM, 4-829); La_2NiO_4 (рефлексы: $3{,}78_{75}$; $3{,}12_{40}$; $2{,}90_{15}$; $2{,}72_{66}$; $2{,}18_{71}$; $2{,}09_{67}$; $1{,}68_{77}$; $1{,}65_{20}$ – ASTM, 34-314); а также Mn_3O_4 (мало интенсивные рефлексы $5{,}04_{11}$; $2{,}53_{84}$; $3{,}33_{03}$ – ASTM, 4-732).

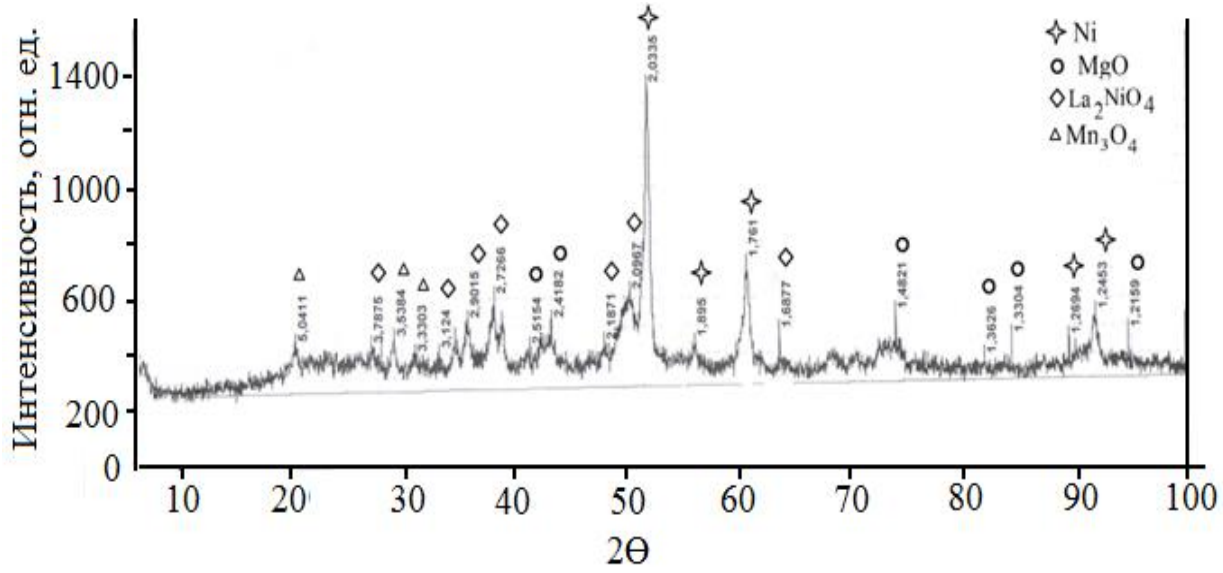
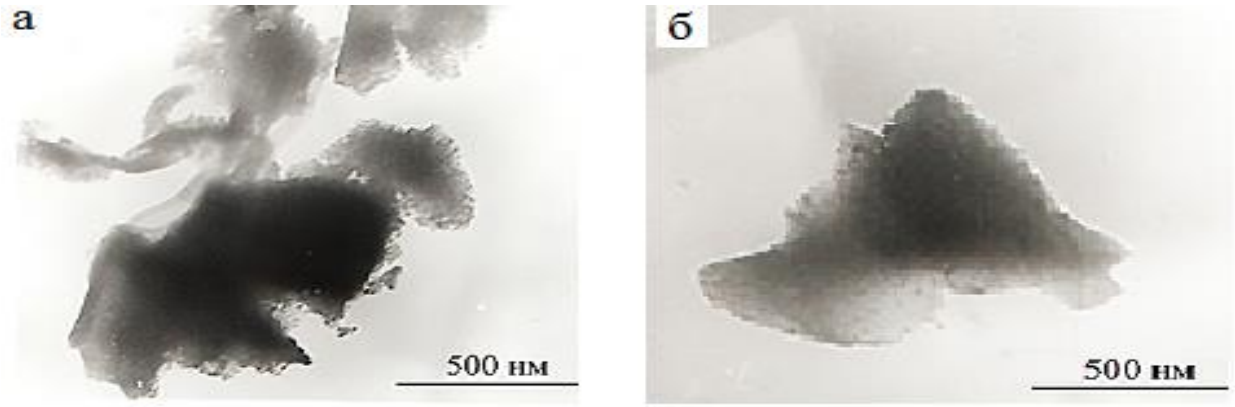


Рисунок 27 - РФА спектр 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора

В процессе исследования на просвечивающем электронном микроскопе были получены фотографии катализатора состава 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицина до и после испытаний в установке ПКУ-1. На рисунке 28 а представлено скопление крупных частиц изотермичной формы размером 100 - 500 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором рефлексов, который можно отнести к $MgNiO_2$ (JSPDS, 24-712).

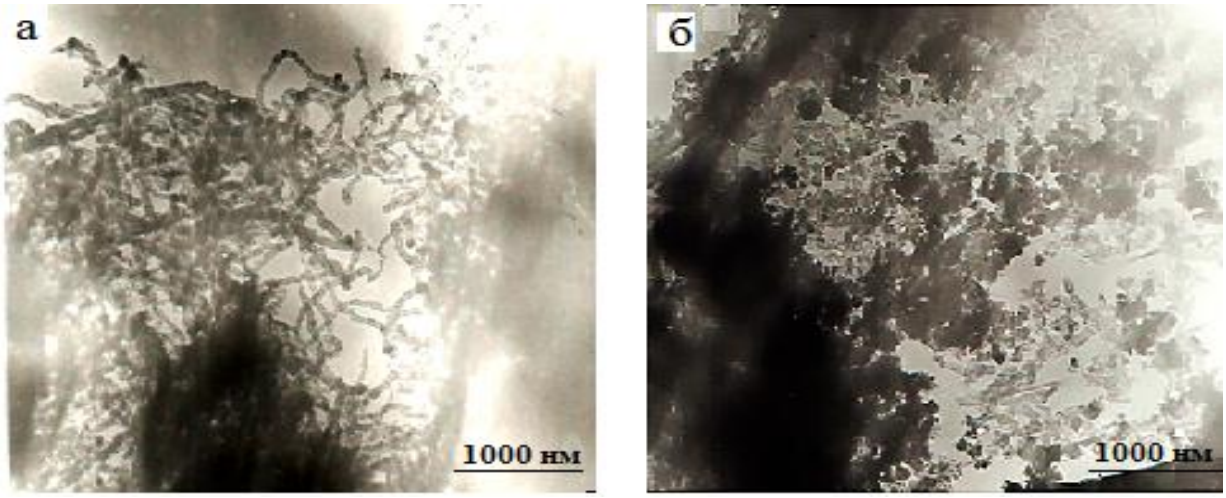


а и б – разные точки поверхности катализатора.

Рисунок 28 – Микрофотографии, полученные на просвечивающем электронном микроскопе для катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицина до испытаний

На рисунке 28 б представлен агрегат из крупных полупрозрачных частиц размером 70, 100 нм и более полупрозрачных частиц, однако внутри этих частиц на полупрозрачных краях видны мелкие аморфные частицы размером 10 - 15 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором рефлексов, располагающихся по кольцам, которые можно отнести в равной степени к $Al_9N_7O_3$ (JSPDS, 35-830) или возможно $LaAl_{11}O_{18}$ (JSPDS, 33-699).

Катализатор был исследован также после проведения испытаний по окислительному превращению метана. На рисунках 29 а и 29 б, снятых при малом увеличение, показано скопление углеродных нанотрубок и плотных частиц округлой формы размером 50 – 70 - 100 нм.

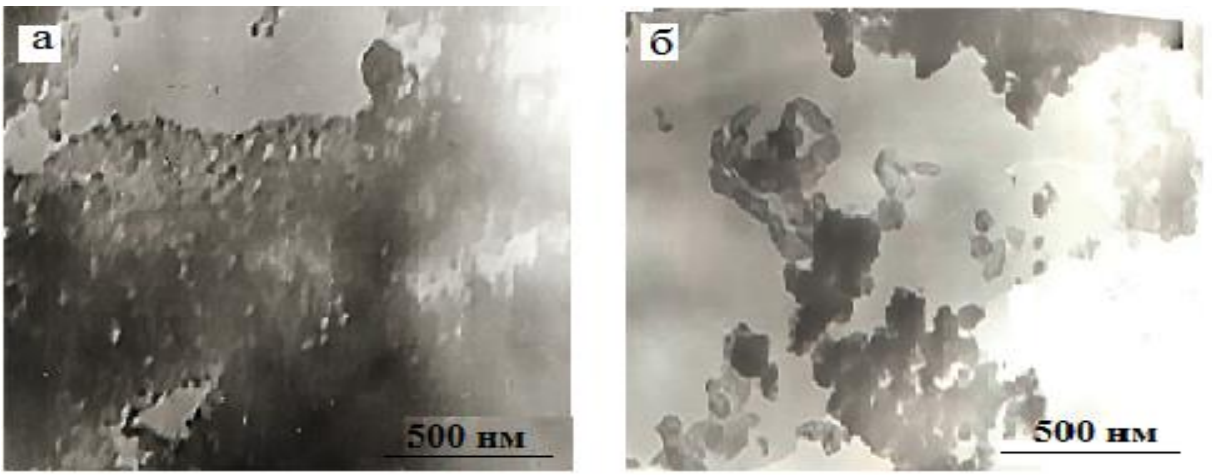


а и б – разные точки поверхности катализатора.

Рисунок 29 - Результаты снимков на просвечивающем электронном микроскопе для катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин после испытаний

Микродифракционная картина представлена большим набором колец и рефлексов, соответствующих δ-$MgAl_{26}O_{40}$ (JSPDS, 20-660), возможно в смеси La_2O_3 (JSPDS, 24-554) и LaN (JSPDS, 15-892). На рисунке 29 б показан небольшой агрегат из плотных частиц размером 60 - 100 нм (присутствуют нанотрубки), который можно отнести к $LaAl_{11}O_{18}$ (JSPDS, 33-699). В ходе проведения анализов на просвечивающем электронном микроскопе было обнаружено присутствие углеродных нанотрубок. Нанотрубки эластичные, часто завернутые в спирали, диаметр которых достигал 40 – 50 - 70 нм.

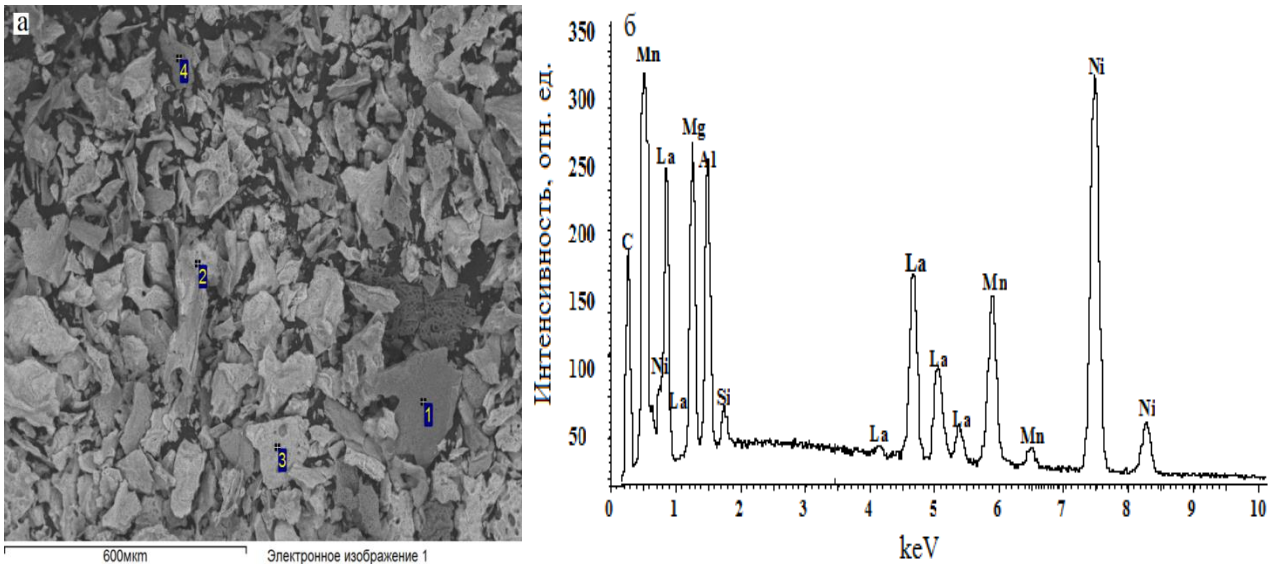
На рисунке 30 показаны агрегаты различной формы и плотности с размером частиц от 10 - 20 до 50 - 100 нм. Дифракционная картина представлена большим набором колец и рефлексов и может быть отнесена к смесям фаз Mg_2NiH_4 (JSPDS, 36-916), $NiLa_2O_4$ (JSPDS, 11-557), HNi_2 (JSPDS, 33-606), Mg_2C_3 (JSPDS, 1-1138), Al_2O_3 (JSPDS, 33-699), $La_2MnAl_{11}O_{19}$ (JSPDS, 36-1317) и MgO (periclase) (4-829).



а и б – разные точки поверхности катализатора.

Рисунок 30 – Электронно-микроскопические снимки катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицина после испытаний

Были проведены исследования 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора на сканирующем электронном микроскопе, а также проведен элементный анализ в разных точках на поверхности катализатора. Рисунок 31 иллюстрирует результаты этих анализов, причем представлен элементный анализ, осуществленный в точке 4.

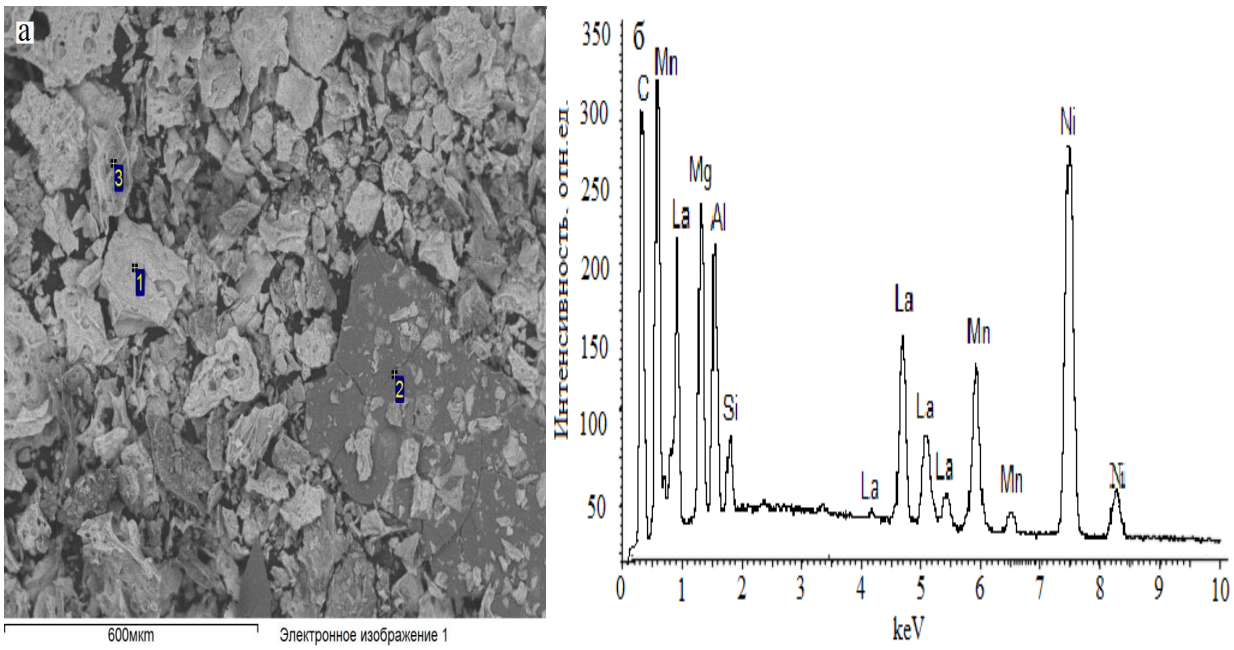


а – электронно-микроскопическая фотография, б – результаты элементного анализа, проведенного в точке 4.

Рисунок 31 – Результаты исследования 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора на сканирующем электронном микроскопе до испытаний

Из рисунка 31 видно, что по результатам элементного анализа теоретический состав катализатора соответствует полученным экспериментальным данным. В частности, это можно увидеть по данным таблицы элементов, где, например, среднее значение никеля и лантана полностью совпадает с теоретическими данными. На основании электронно-микроскопического снимка и дальнейших исследований можно судить о неоднородности поверхности катализатора.

На рисунке 32 представлены результаты исследования катализатора после испытаний.

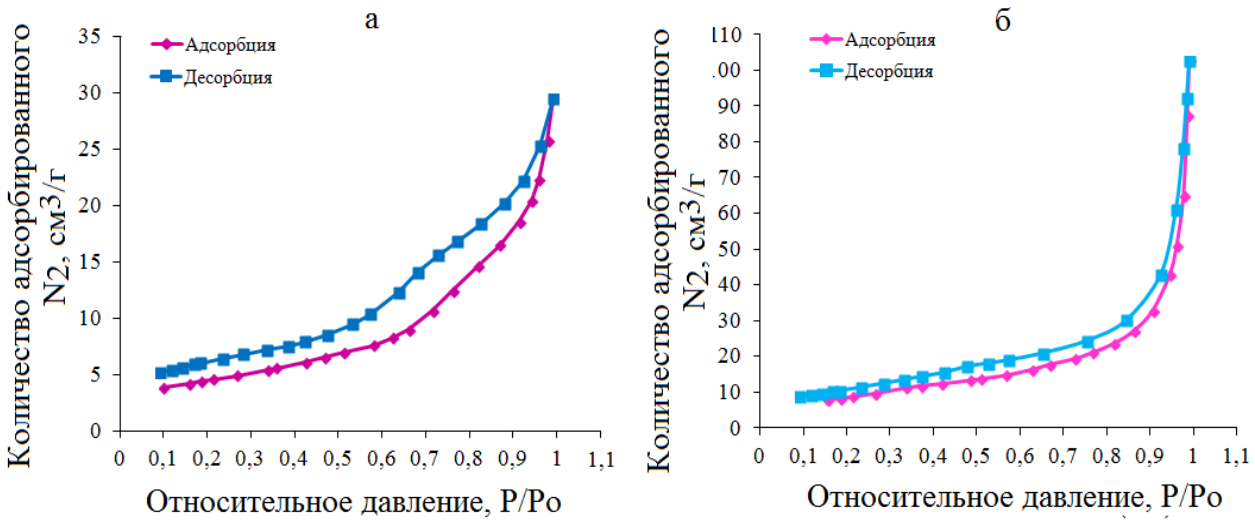


а – электронно-микроскопическая фотография, б – результаты элементного анализа, проведенного в точке 2.

Рисунок 32 – Результаты исследования катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора на сканирующем электронном микроскопе после испытаний

По данным элементного анализа выявлено уменьшение в образце кислорода, а также отсутствие азота. Это связанно тем, что при высоких температурах происходит отщепление данных элементов от катализатора. Увеличилось процентное содержание никеля и лантана, что свидетельствует об уплотнении данных компонентов в массе катализатора.

Текстурные свойства и структура пор различных образцов измерялись с помощью изотерм адсорбции/десорбции азота. Кривые изотермы адсорбции/десорбции азота 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора представлены на рисунке 33.



а – исходный катализатор, б – отработанный катализатор.

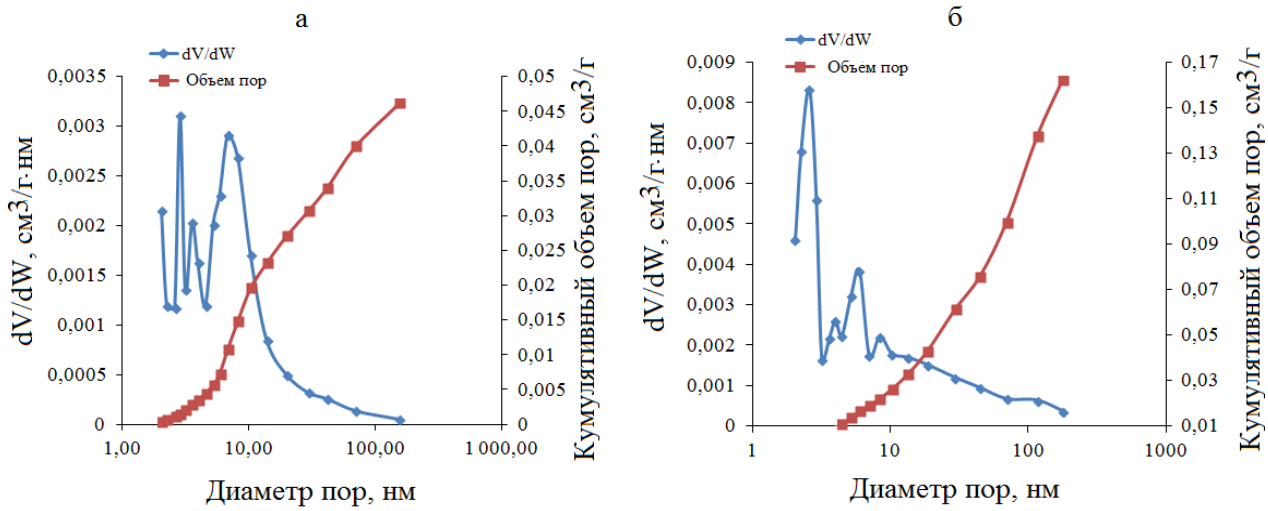
Рисунок 33 - Кривые изотермы адсорбции/десорбции азота исходного и отработанного катализатора 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора

Как видно из рисунка 33а, для исходного 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора изотерма соответствует типу гистерезиса А с цилиндрическими порами. На рисунке 33б показана изотерма адсорбции/десорбции отработанного катализатора, которая относятся к типу С, и их меньшие петли гистерезиса иллюстрируют клиновидную (wedgeshaped) форму. В таблице 6 представлены текстурные характеристики La – Mg – Mn – Ni - Al катализаторов.

Таблица 6 - Текстурные характеристики La – Mg – Mn – Ni – Al катализаторов

Состав катализаторов, % масс.	Удельная площадь поверхности, $м^2/г$			
	Исходный катализатор		Отработанный катализатор	
	БЭТ	Лэнгмюр	БЭТ	Лэнгмюр
5% La + 20% Mg + 10% Mn + 5% Ni + 10% Al + 50% глицин	8,43	11,45	29,60	40,33
5% La + 10% Mg + 20% Mn + 5% Ni + 10% Al + 50% глицин	7,11	9,39	19,07	27,26
5% La + 10% Mg + 5% Mn + 20% Ni + 10% Al + 50% глицин	16,15	22,72	30,93	41,81
5% La + 10% Mg + 10% Mn + 5% Ni + 20% Al + 50% глицин	12,31	17,44	42,85	57,32

Распределение пор по размерам синтезированных La + Mg + Mn + Ni + Al + глицин катализаторов было определёно методом Баррета - Джойнера - Халенды (БДХ), рисунок 34.



а – исходный катализатор, б – отработанный катализатор.

Рисунок 33 - Распределение пор по размерам исходного и отработанного 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин катализатора

В исходном катализаторе кумулятивный объем пор составил 0,05, а в отработанном катализаторе достигал 0,17 $см^3/г$.

По итогам проведенных анализов и испытаний можно сделать следующие выводы:

- из многочисленных составов катализаторов со следующим набором компонентов La – Mg – Mn – Ni – Al, приготовленых методом SCS, наиболее оптимальным оказался катализатор состава - 5% $La(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 5% $Mn(NO_3)_2$ + 20% $Ni(NO_3)_2$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 50% глицин для конверсии метана в синтез-газ;

- наиболее оптимальными условиями для работы данного катализатора являются: объемная скорость 2500 $ч^{-1}$ при температуре 900^oC;

- при тщательном инструментально-приборном исследовании катализатора было установлено, что в процессе проведения испытаний на просвечивающем электронном микроскопе были обнаружено присутствие углеродных нанотрубок. Нанотрубки эластичные, часто завернутые в спирали диаметрами 40 – 50 - 70 нм [116].

3.4 Сухой риформинг метана в синтез-газ в присутствии Co – Mg композиционных материалов

Представлены результаты исследования каталитизаторов на основе $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + H_3BO_3 + мочевина/глицин + H_2Oсистемы, полученных методом горения в растворе. Катализаторы были синтезированы из $Co(NO_3)_2$,

$Mg(NO_3)_2$и H_3BO_3, в качестве восстановителя топлива использовалась мочевина или глицин, вода добавлялась как растворитель. Синтез осуществлялся при температуре предварительного нагрева печи 500°С.

Условия синтеза, состав шихты и катализаторов представлены в таблице 7 и 8.

Таблица 7 – Условия синтеза, состав исходной шихты (с мочевиной) и состав катализаторов

Состав исходной шихты	Температура печи, °С	Состав катализаторов
5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
20% $Co(NO_3)_2$ + 80% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
40% $Co(NO_3)_2$ + 60% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины+ 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4

Таблица 8 – Условия синтеза, состав исходной шихты (с глицином) и состав катализаторов

Состав исходной шихты	Температура печи, °С	Состав катализаторов
5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
20% $Co(NO_3)_2$ + 80% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
40% $Co(NO_3)_2$ + 60% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4
60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3	500	MgB_4O_7, $Mg_2B_2O_5$, CoB_2O_4, $CoMg_3O_4$, CoO, Co_3MgO_4, Co_3O_4

При горении в режиме СВС предположительно протекают следующие реакции:

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow CoO + H_2O + NO + NO_2$ (23)

$Mg(NO_3)_2 + 5CH_4N_2O \rightarrow MgO + N_2 + CO_2$ (24)

$B_2O_3 + CoO \rightarrow CoB_2O_4$ (25)

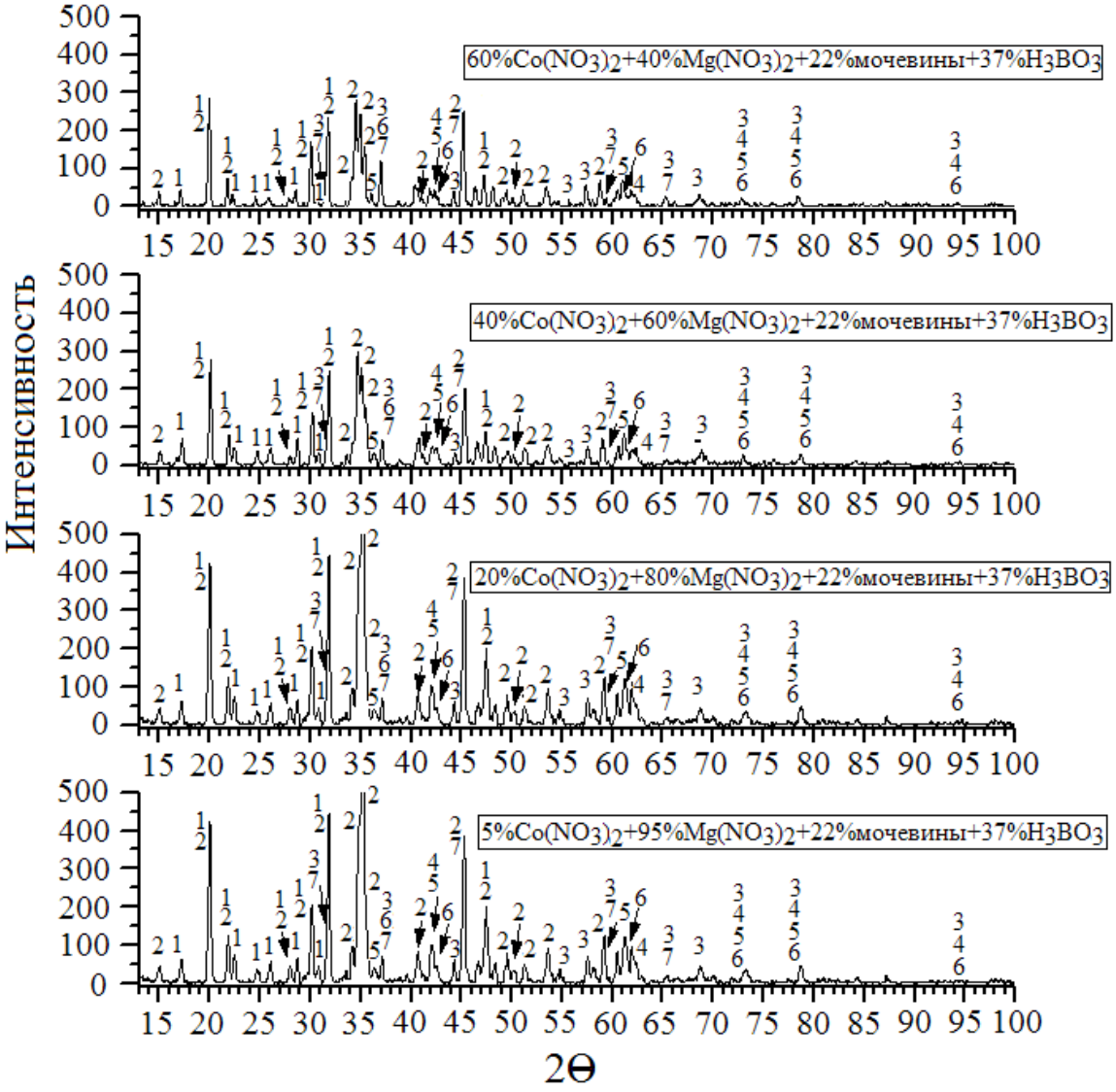
$2B_2O_3 + MgO \rightarrow MgB_4O_7$ (26)

$Mg + Co_3O_4 \rightarrow Co_3MgO_4$ (27)

$Mg + Co_3O_4 \rightarrow Co + MgO$ (28)

$Mg + Co_3O_4 \rightarrow Co_xMg_y$ (29)

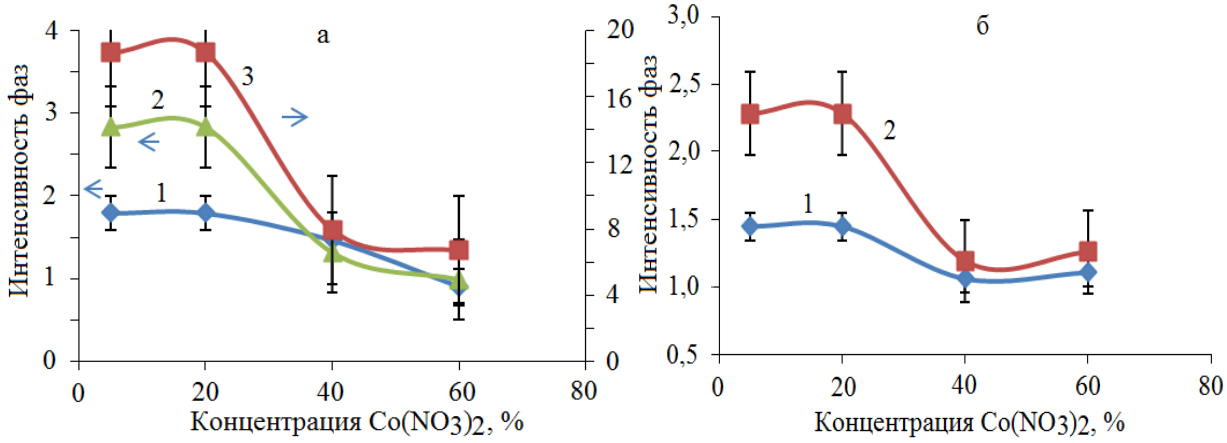
Варьирование концентрации $Co(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$в шихте не привело к качественному изменению состава катализаторов, рисунок 35.



1 – MgB_4O_7, 2 – $Mg_2B_2O_5$, 3 – CoB_2O_4, 4 – $CoMg_3O_4$, 5 – CoO, 6 – Co_3MgO_4, 7 – Co_3O_4.

Рисунок 35 - Рентгенофазовый анализ катализаторов на основе $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + H_3BO_3 + мочевина

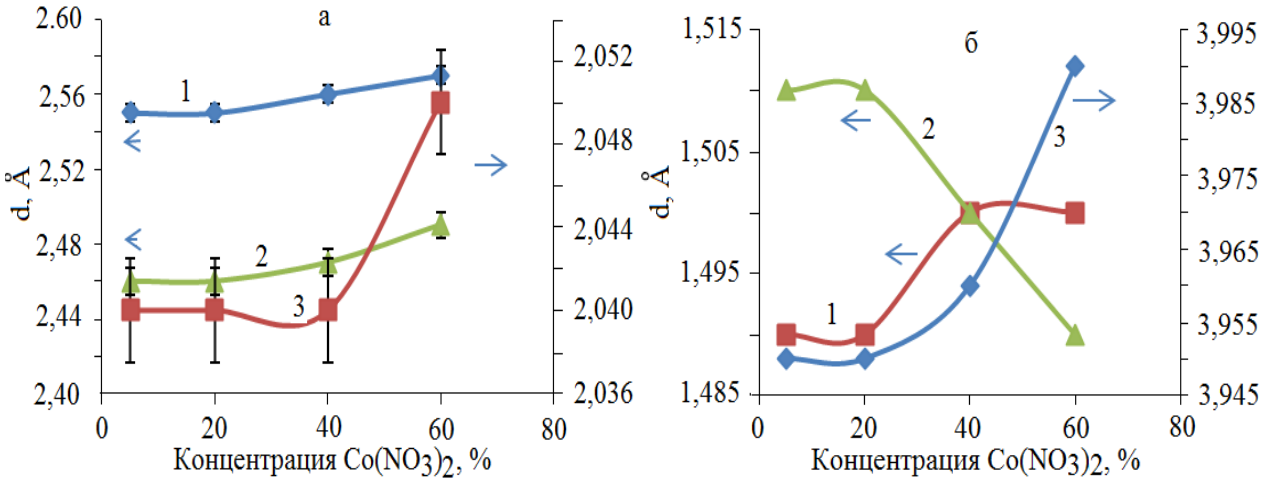
Количественные изменения представлены на рисунке 36. Влияние концентрации нитрата кобальта на интенсивность фаз и параметры кристаллической решетки представлено на рисунках 36 и 37, соответственно.



а) 1 – MgB_4O_7/CoO, 2 – Co_3MgO_4/CoO, 3 – $Mg_2B_2O_5$/CoO; б) 1 – CoB_2O_4/CoO, 2 – $CoMg_3O_4$/CoO.

Рисунок 36 - Изменение концентрации фаз в зависимости от концентрации нитрата кобальта в исходной шихте

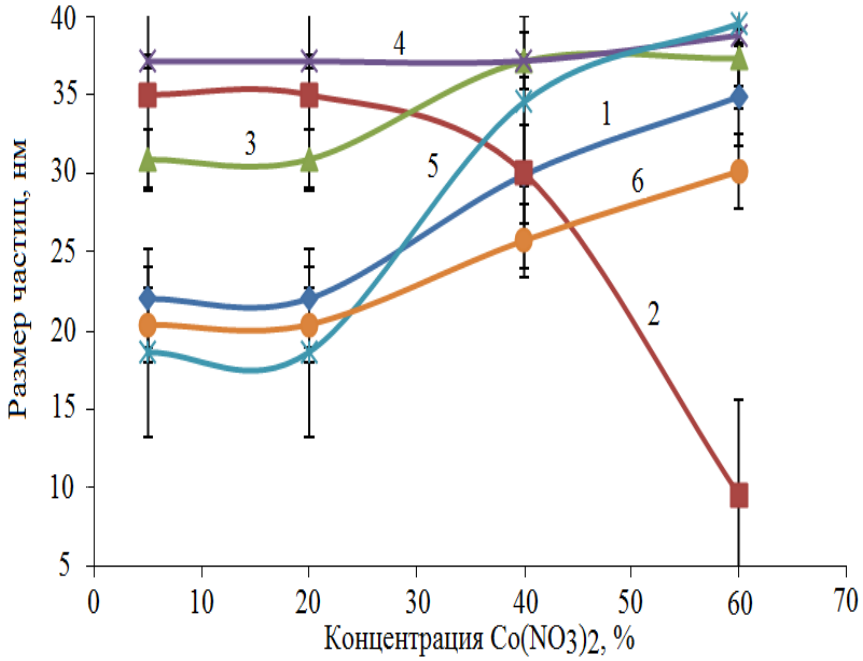
Соотношение фаз вычислялось как соотношение пиков (РФА) соответствующих фаз (чистых для каждой фазы). Для следующих фаз были обнаружены чистые пики: $Mg_2B_2O_5$ (102), Co_3MgO_4 (220), CoB_2O_4 (221), $CoMg_3O_4$ (220),CoO (111) и MgB_4O_7 (211).



а) 1 – $Mg_2B_2O_5$, 2 – Co_3MgO_4, 3 – CoB_2O_4; б) 1 – $CoMg_3O_4$, 2 – CoO, 3 – MgB_4O_7.

Рисунок 37 – Влияние концентрации нитрата кобальта в исходной шихте на параметры кристаллической решетки для фаз MgB_4O_7 (211), $Mg_2B_2O_5$ (102), CoB_2O_4 (221), $CoMg_3O_4$ (220), Co_3MgO_4 (220) и CoO (111)

Образование CoB_2O_4, вероятно, происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели. Ионы Mg^{2+} замещаются ионами Co^{2+}. Как следствие, увеличиваются параметры кристаллической решетки $CoMg_3O_4$, поскольку ионный радиус Mg^{2+} (0,66 Å) меньше, чем Co^{2+} (0,72 Å). Размер кристаллитов различных фаз можно вычислить по ширине пиков при РФА. На рисунке 38 показан размер кристаллитов различных фаз в зависимости от концентрации $Co(NO_3)_2$.

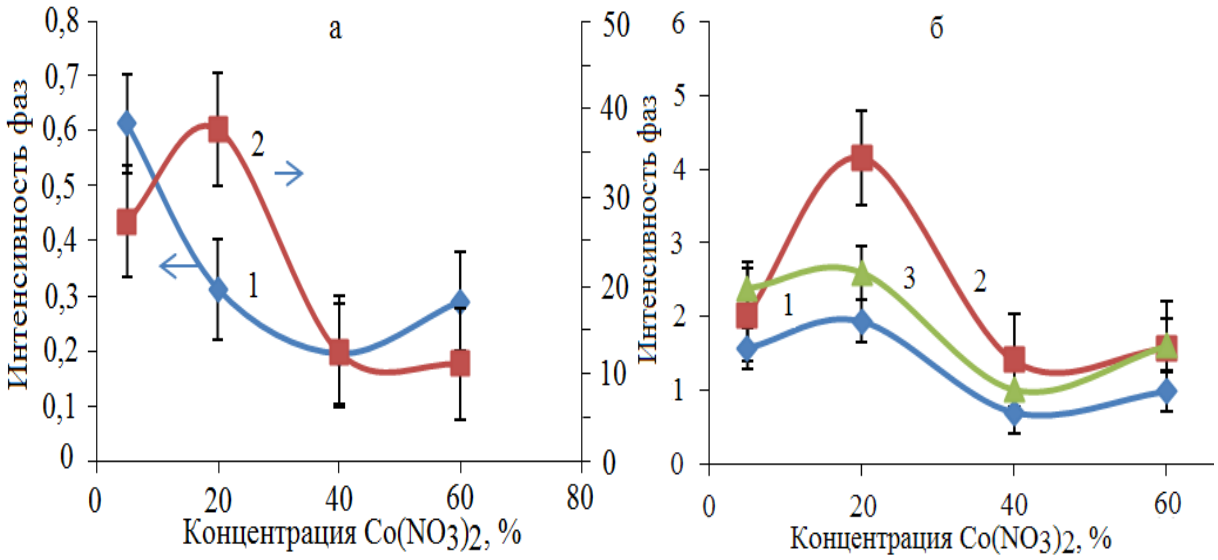


1 – $Mg_2B_2O_5$, 2 – MgB_4O_7, 3 – CoB_2O_4, 4 – Co_3MgO_4, 5 – $CoMg_3O_4$, 6 – CoO.

Рисунок 38 - Размер кристаллитов различных фаз (нм) в зависимости от концентрации $Co(NO_3)_2$

Из рисунка 38 видно, что размер кристаллитов варьируется от 17 до 40 нм. Удельная поверхность катализаторов данной системы варьируется от 31,8 до 42,5 $м^2/г$.

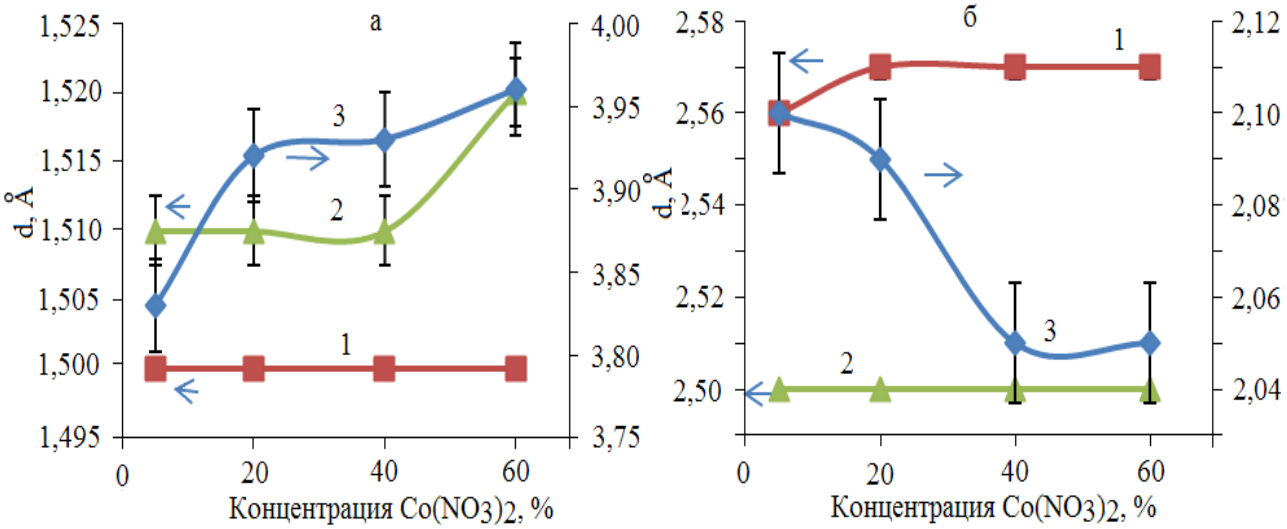
Для системы $Co(NO_3)_2$ + $Mg(NO_3)_2$ + H_3BO_3 + глицин + H_2O были обнаружены чистые пики: MgB_4O_7 (211), $Mg_2B_2O_5$ (102), CoB_2O_4 (221), $CoMg_3O_4$ (220), Co_3MgO_4 (220) и CoO (111). Влияние концентрации нитрата кобальта на интенсивность фаз и параметры кристаллической решетки представлено на рисунках 39 и 40, соответственно.



а) 1 – MgB_4O_7/CoO, 2 – $Mg_2B_2O_5/CoO$; б 1 – CoB_2O_4/CoO, 2 – $CoMg_3O_4/CoO$, 3 – Co_3MgO_4/CoO.

Рисунок 39 - Изменение концентрации фаз в зависимости от концентрации нитрата кобальта в исходной шихте

Образование CoB_2O_4, вероятно, происходит при замещении Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å) ионами B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å), что приводит к уменьшению параметров кристаллической решетки шпинели.



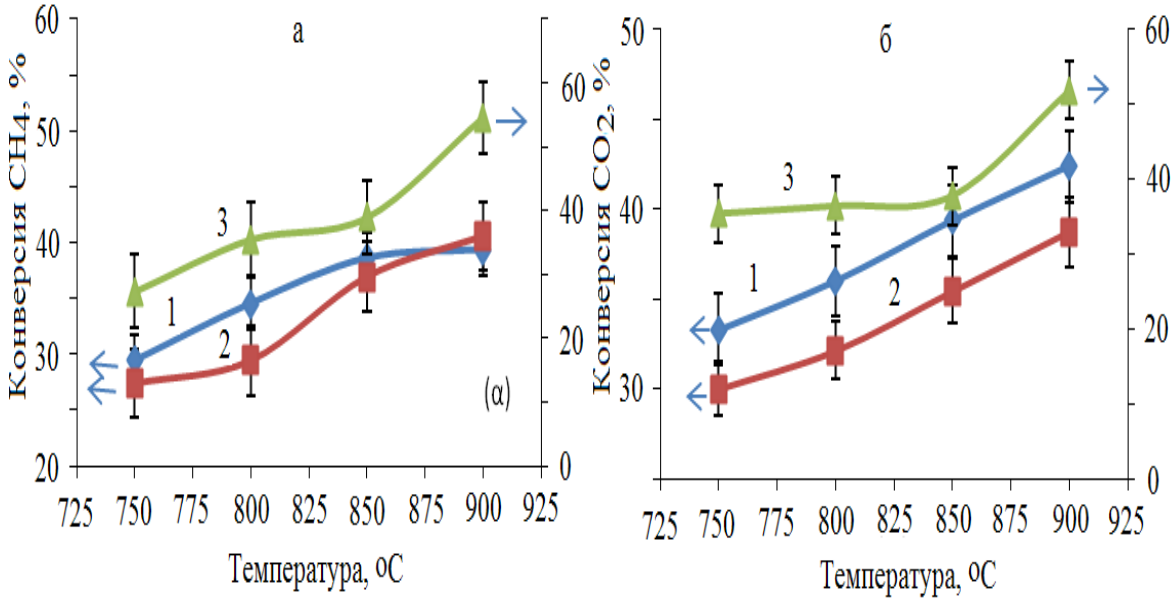
а) 1 – CoO, 2 – $CoMg_3O_4$, 3 – MgB_4O_7; б) 1 – $Mg_2B_2O_5$, 2 – Co_3MgO_4, 3 – CoB_2O_4

Рисунок 40 - Влияние концентрации нитрата кобальта в исходной шихте на параметры кристаллической решетки для фаз MgB_4O_7 (211), $Mg_2B_2O_5$ (102), CoB_2O_4 (221), $CoMg_3O_4$ (220), Co_3MgO_4 (220) и CoO (111)

Таким образом, были получены катализаторы методом горения в растворах на основе систем $Co(NO_3)_2$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_3BO_3 - мочевина/глицин - H_2O и проведены всесторонние исследования их физико-химических свойств.

Глицин NH_2CH_2COOH в качестве восстановителя в реакции с нитратом производит больше газов, чем при использовании мочевины CH_4N_2O. Это приводит к образованию более пористой структуры, чем в случае мочевины. Чем больше газа, тем больше тепла отводится в процессе горения, за счет этого падает температура горения и это оказывает влияние на конечный состав катализатора. Так, например, если сравнивать данные рисунков 37 и 39, видно, что в случае мочевины (при одинаковом составе исходной шихты) более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В случае мочевины образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

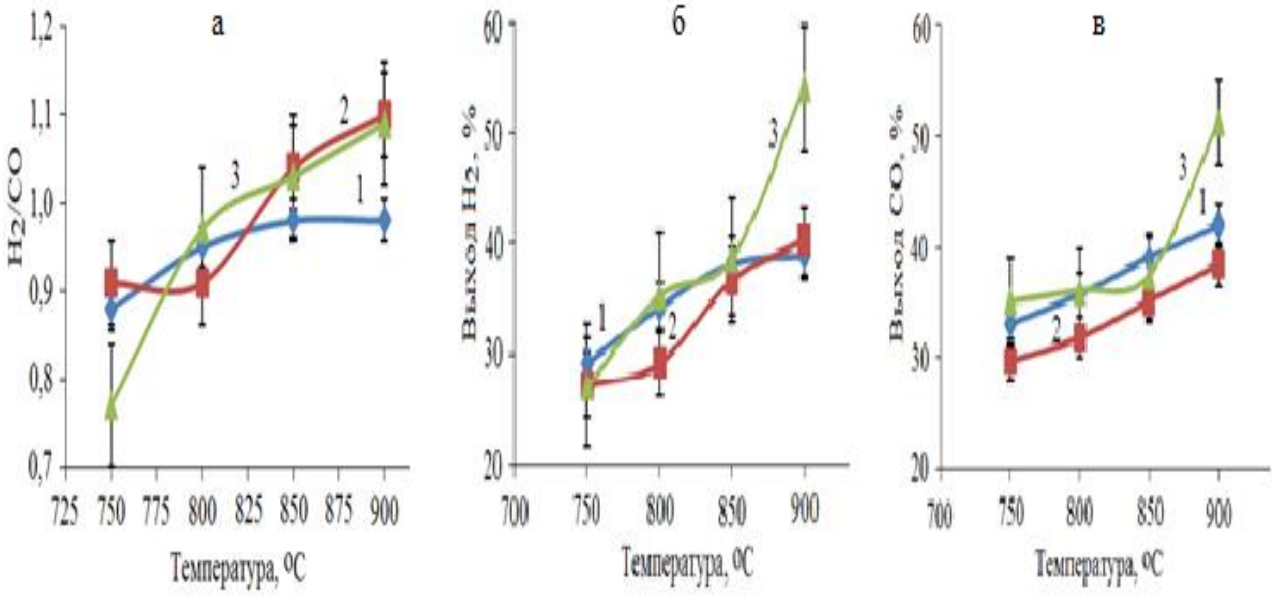
Активность полученных катализаторов изучалась в процессе углекислотной конверсии метана в температурном диапазоне 750 - 900°С. Результаты по конверсии CO_2 и метана для трех наиболее активных катализаторов (5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3, 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3, 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3) приведены ниже на рисунке 40, а по соотношению H_2/CO в продукте, а также выходам H_2 и CO при W = 860 $ч^{-1}$, на рисунке 41.



1 - 5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины+ 37% H_3BO_3, 2 - 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3, 3 - 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3.

Рисунок 41 – Конверсия CH_4 и CO_2 для кобальтовых катализаторов, полученных методом СВС при различных температурах реакции углекислотной конверсии метана

В присутствии катализатора (исходный состав 5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3) превращение CH_4 достигало 39,3%, а степень превращения CO_2 - 42,3%, выход H_2 соответствовал 39,0%, а CO - 41,9% при температуре 900°C (рисунок 40 и 41). В процессе испытания катализатора (из исходной шихты 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3) установлена максимальная конверсия CH_4 и CO_2 в области 40,5% и 38,74%, соответственно. На рисунке 42 показано влияние температуры на выходы H_2 и CO для кобальтовых катализаторах, а также соотношение H_2/CO в продукте, полученных методом СВС при различных температурах реакции углекислотной конверсии метана.



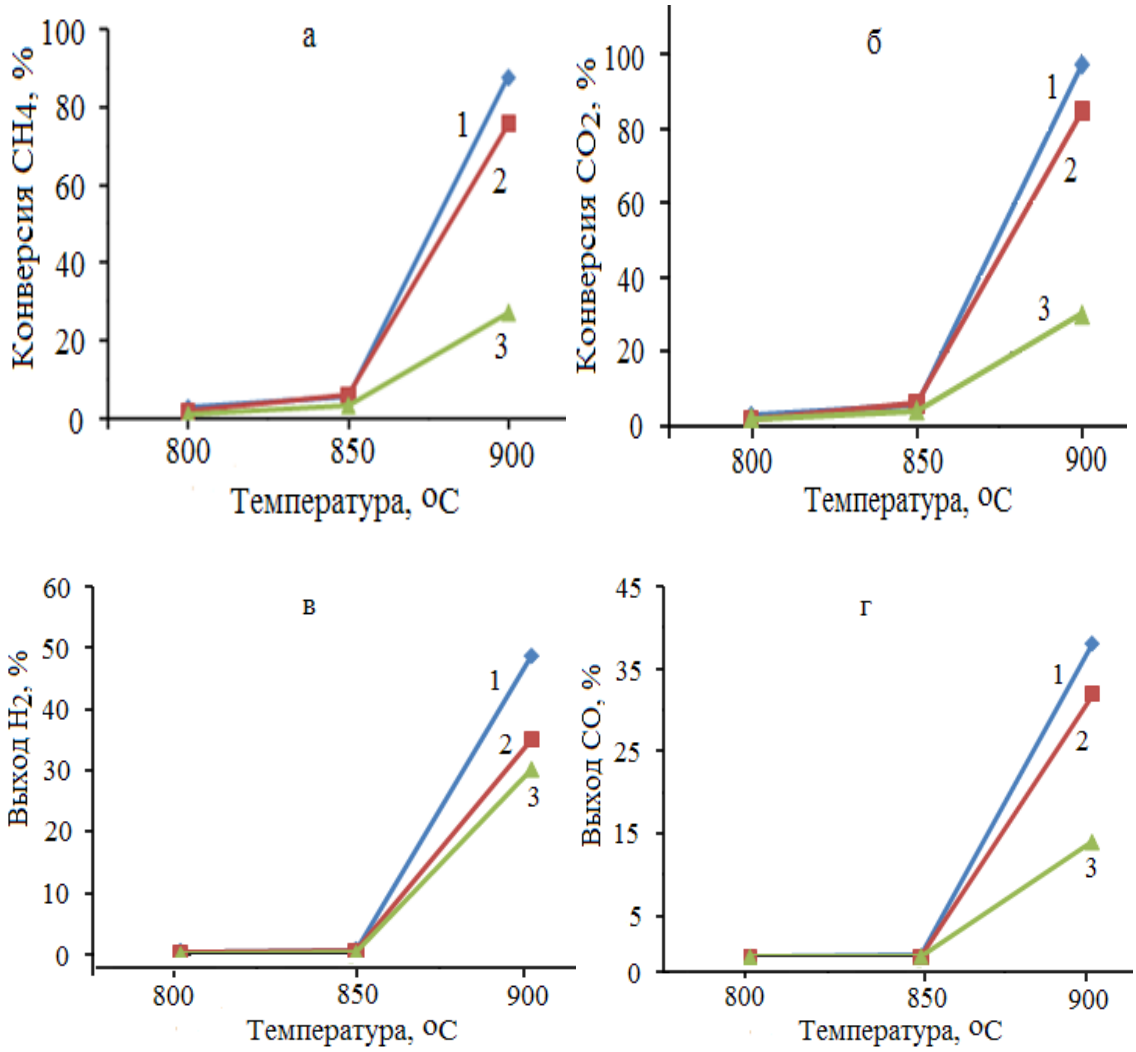
W = 860 $ч^{-1}$. 1 - 5% $Co(NO_3)_2$ + 95% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины+ 37% H_3BO_3, 2 - 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% мочевины + 37% H_3BO_3, 3 - 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицина + 37% H_3BO_3.

Рисунок 42 – Влияние температуры на выходы H_2 и CO, а также соотношение H_2/CO в продукте для кобальтовых катализаторов, полученных методом СВС при различных температурах реакции углекислотной конверсии метана

Таким образом, было показано, что по сравнению с этими катализаторами, катализатор из исходной шихты 60% $Co(NO_3)_2$ + 40% $Mg(NO_3)_2$ + 22% глицин + 37% H_3BO_3, содержащий глицин, обладает более высокой активностью, чем катализатор, содержащий мочевину. Превращение CH_4 на нем достигало 54,55%, а конверсия CO_2 соответствовала 51,74%, выход H_2 достигал 54,11% и CO - 51,28%, соответственно, при температуре 900°C, рисунок 42.

Следующая серия катализаторов 5% Co + 95% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3, 60% Co + 40% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3 и 5% Co + 95% Mg + 22% глицин + 37% H_3BO_3 была приготовлена методом пропитки и испытана в процессе углекислотной конверсии CH_4 при объемной скорости 860 $ч^{-1}$ при

соотношении CH_4 : CO_2 : Ar = 33,3% : 33,3% : 33,3%. На рисунке 43 показано влияние температуры реакции на углекислотную конверсию метана для кобальтовых катализаторов, полученных методом пропитки.



1 - 5% Co + 95% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3, 2 - 60% Co + 40% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3, 3 - 5% Co + 95% Mg + 22% глицин + 37% H_3BO_3. W = 860 $ч^{-1}$.

Рисунок 43 – Влияние температуры реакции на углекислотную конверсию метана для кобальтовых катализаторов, полученных методом пропитки

Из результатов, представленных на рисунке 43 видно, что только при 900°С конверсия как CH_4, так и CO_2 начинает резко возрастать, начиная от 3,6 – 6,0% CH_4 при 850°С до 27,5 (5% Co + 95% Mg + 22% глицин + 37% H_3BO_3) – 87,9% CH_4 (5% Co + 95% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3) при 900°С. Конверсия CO_2 также достигает наивысшего значения для 5% Co + 95% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3 катализатора. Выходы H_2 и CO близки к показателям для катализаторов аналогичного состава, приготовленных методом СВС, которые наблюдались при более низких конверсия сырья. Это указывает

на некоторое преимущество СВС катализаторов в связи с тем, что целевые продукты получены при более высокой селективности при меньшем содержании сопутствующих продуктов.

Парциальное окисление CH_4, проведенное на 5% Co + 95% Mg + 22% мочевина + 37% H_3BO_3 катализаторе, приготовленном методом пропитки и СВС при следующем содержании компонентов реакционной смеси: 34%CH_4 + 17% CO_2 +49% Ar при W = 2500 $ч^{-1}$, показало, что конверсия CH_4 при 900^oC на СВС катализаторе ниже ~ на 10% , чем на пропиточных катализаторах. Однако осуществление процесса в присутствии паров воды значительно повышает конверсию СВС катализаторов на 10 - 13% и достигает 93,8%. Соотношение H_2/CO имеет наиболее оптимальное значение, равное 2,4, в присутствии паров воды при соотношении $CH_4 : H_2O = 1 : 2$ [117, 118].

3.5 Получение синтез-газа в процессе парциального окисления и углекислотной конверсии метана на Ni – Cr – Al – Mg катализаторах

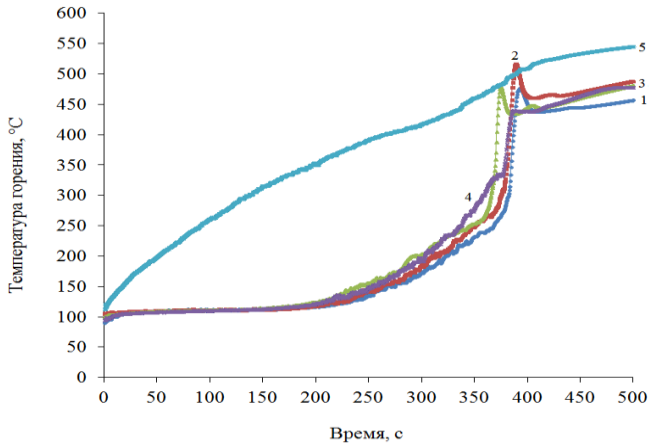
В работе представлены результаты исследования активности никель-хром содержащих катализаторов в реакции окисления метана в синтез-газ. Для получения синтез-газа с высоким выходом были синтезированы серия катализаторов с различным процентным содержанием активных компонентов в составе. Катализаторы на основе Ni - Cr синтезированы методом горения в растворе с глицином. В качестве реагентов были использованы $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Содержание никеля в составе катализаторов было от 5 до 35 мас.%. Все нитраты растворимые в воде. Массы исходных компонентов приведены в таблице 9.

Таблица 9 - Массы исходных компонентов в различных образцах

№ образцов	Массы исходных компонентов, грамм					Массовая доля Ni/Cr, %
	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Глицин	
1	1	5	2	2	10	5%Ni/25%Cr
2	3	3	2	2	10	15%Ni/15%Cr
3	4	2	2	2	10	20%Ni/10%Cr
4	5	1	2	2	10	25%Ni/5%Cr
5	7	1	1	1	10	35% Ni/5%Cr

Было рассчитано содержание реагентов, затем в стакане перемешивались реагенты и глицин, добавлено 10 мл дистиллированной воды, нагревалось до 80°С и выдерживалось при этой температуре 10 минут в магнитной мешалке. После образования однородного раствора он помещался в предварительно нагретую до 500ºС муфельную печь. В результате образовался порошкообразный катализатор. При приготовлении сери Ni – Cr – Al – Mg

катализаторов наблюдался температурно-временной профиль объемного режима горения. На рисунке 44 представлен температурно-временной профиль объемного режима горения для Ni – Cr – Al – Mg + глицин системы.



1 - 5% Ni; 2 - 15% Ni; 3 - 20% Ni; 4 - 25% Ni; 5 - 35% Ni.

Рисунок 44 - Температурно-временной профиль объемного режима горения для Ni – Cr – Al – Mg системы

Как видно из рисунка 44, содержание никеля в катализаторах варьировалось от 5 до 35%. В ходе эксперимента с помощью термопар было исследовано изменение температуры нижнем части раствора. 1 - 5% Ni (477°C); 2 - 15% Ni (517°C); 3 - 20% Ni (478°C); 4 - 25% Ni (439); 5 - 35% Ni (496°C). В нижней части раствора с помощью термопары регистрируется начальная температура раствора. Начальная температура (T_o) - это средняя температура раствора реагента до начала реакции. На рисунке 45 показан температурно-временной профиль объемного режима горения для 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора.

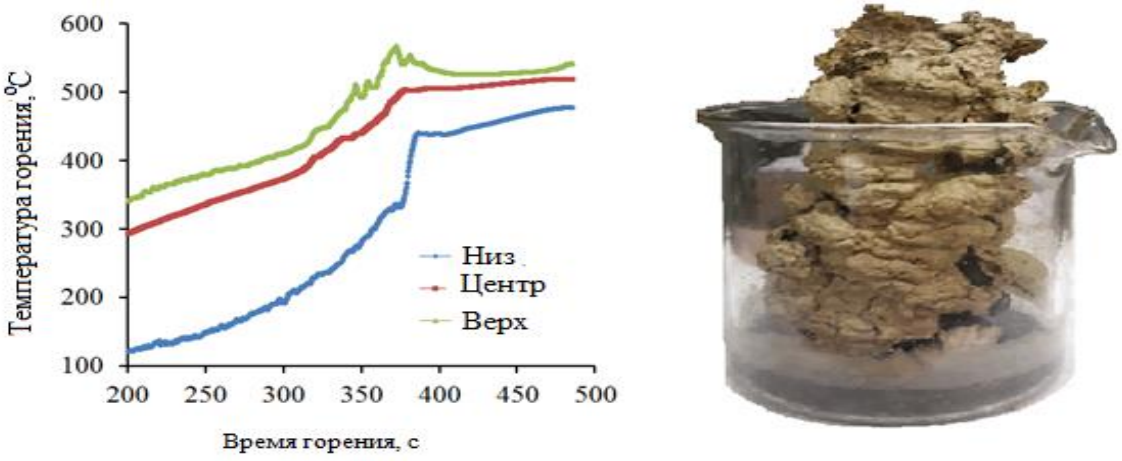
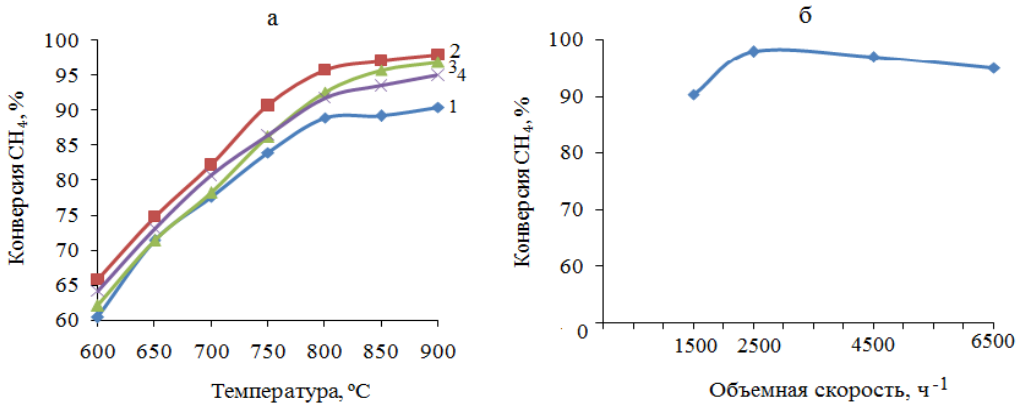


Рисунок 45 - Температурно-временной профиль объемного режима горения для Ni – Cr – Al – Mg системы

Из рисунка 45 видно, как протекал объемный режим горения процесса. До 300 секунд происходило выпаривание воды, затем образовался гель. Во время процесса в нижней, середине и верхней части наблюдаются разные температуры. После 375 секунд температура быстро растет и из муфельной печи было видно образование газов. После завершения процесса приготовления стакан с полученным катализатором вынимался из муфельной печи и охлаждался при комнатной температуре [119].

На сегодняшний день конверсию метана проводят в присутствии различных катализаторов, из которых наиболее эффективными являются катализаторы на основе солей никеля. Вначале было исследовано влияние объемной скорости на активность Ni – Cr – Al – Mg катализаторов. Испытания катализаторов были выполнены на установке ПКУ-1 при постепенном повышении температуры от 600 до 900°С при объемных скоростях 1500, 2500, 4500, 6500 $ч^{-1}$. Для исследований окисления метана в синтез-газ использовалась смесь газов 34% CH_4, 17% O_2 и 49% Ar, а соотношение метана к кислороду равно $CH_4 : O_2 = 2 : 1$. На данном катализаторе при варьировании температуры и объемных скоростей от 1500 до 6500 $ч^{-1}$ были определены выходы водорода и CO, их селективности, а также соотношение H_2/CO, играющее важную роль для дальнейших синтезов водородсодержащих углеводородов и синтез-газа.

В результате была подготовлена серия образцов с различным соотношениям активных компонентов в Ni – Cr – Mg – Al катализаторах. Сначала исследовалось влияние объемной скорости катализаторов на основе исходной смеси 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10 % $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин, полученных методом горения в растворе, в реакции окислительной конверсии метана. На рисунке 46 показано влияние варьирования объемной скорости на конверсию метана при различных температурах на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторах.

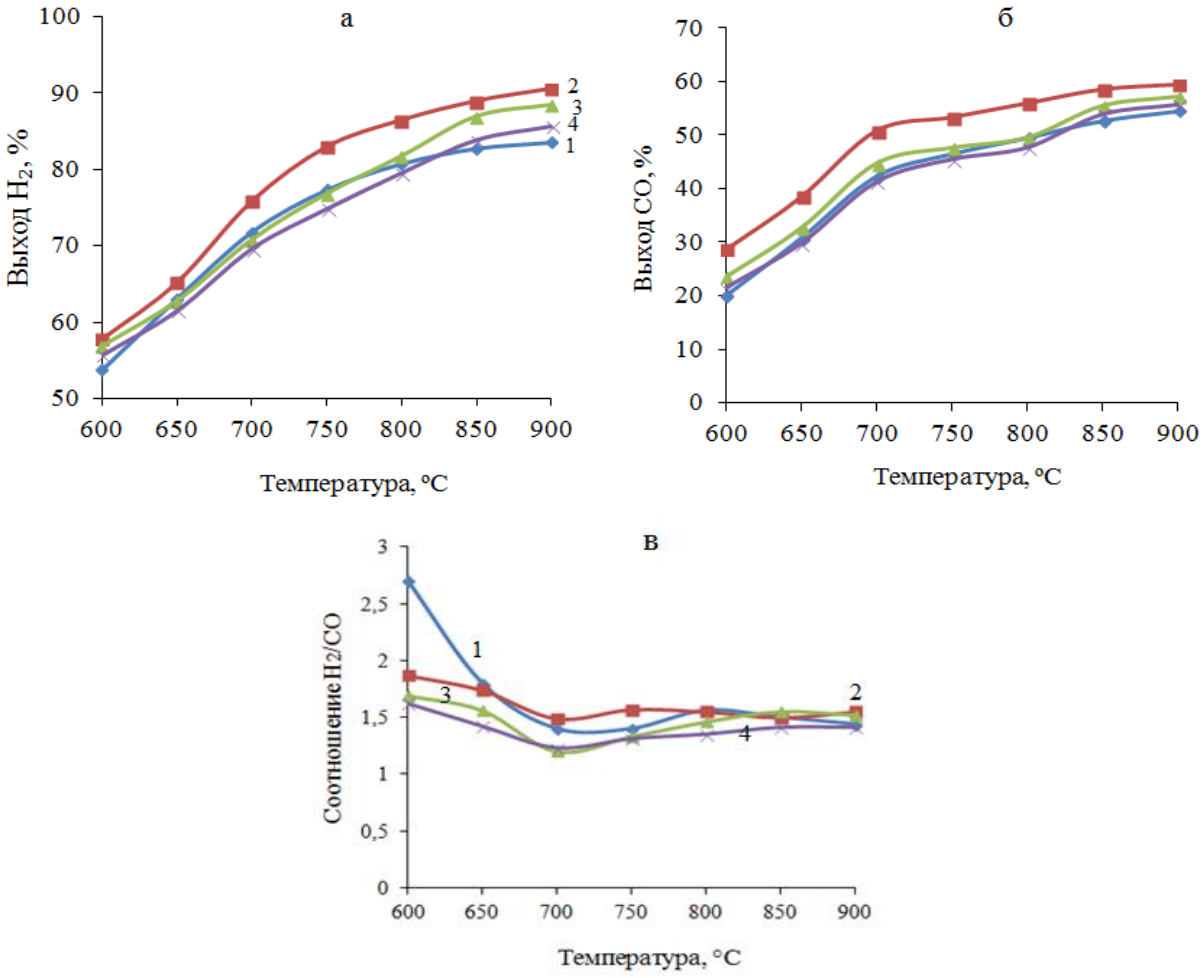


1 – 1500 $ч^{-1}$; 2 – 2500 $ч^{-1}$; 3 – 4500 $ч^{-1}$; 4 – 6500 $ч^{-1}$.

Рисунок 46 - Влияние варьирования объемной скорости на конверсию метана при различных температурах на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10 % $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе

Из рисунка 46 видно, что при 900°С и объемных скоростях от 1500 $ч^{-1}$ ($X_{CH_4} = 90,4\%$) до 2500 $ч^{-1}$ ($X_{CH_4} = 97,9\%$) конверсия метана возрастают. Это объясняется тем, что при высоких скоростях поток газов полностью не реагирует с катализатором. На приготовленных композитных материалах в результате проведения реакции окисление метана в продуктах реакции получена смесь CH_4 + CO + CO_2 + H_2. При выполнении опытов было установлено, что при объемных скоростях от 1500 до 2500 $ч^{-1}$ возможно получение наиболее высоких показателей по выходу и селективности по целевым продуктам.

Результаты по выходу водорода и CO, а также соотношению H_2/CO по целевым продуктам для этих катализаторов в зависимости от объемной скорости (1500 - 6500 $ч^{-1}$) при различных температурах (600 - 900°С) представлены на рисунках 47 а,47 б и 47 в.



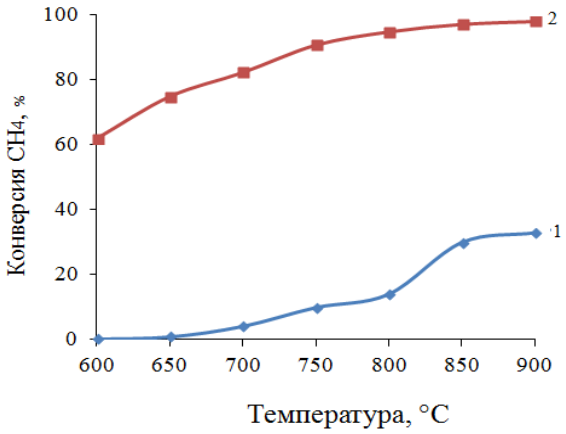
1 – 1500 $ч^{-1}$; 2 – 2500 $ч^{-1}$; 3 – 4500 $ч^{-1}$; 4 – 6500 $ч^{-1}$.

Рисунок 47 - Влияние варьирования объемной скорости на выход H_2 и CO и соотношение H_2/CO при различных температурах на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторах

Из рисунка 47 видно, что при объемных скоростях от 1500 до 2500 $ч^{-1}$ возможно получение наиболее высоких показателей по выходу по целевым продуктам. Например, при W = 2500 $ч^{-1}$ получено до 83,5 - 90,5% H_2, 19,7% CO при селективности до 95,6% по водороду и 60,9% по CO, соотношение H_2/CO = 3,5 – 3,2. Близкие результаты получены при объемной скорости 1500 $ч^{-1}$. Дальнейшее увеличение объемной скорости приводит к уменьшению показателей процесса.

На данном катализаторе при варьировании температуры и объемных скоростей от 1500 до 6500 $ч^{-1}$ были определены выходы водорода и CO, их селективности, а также соотношение H_2/CO, играющее важную роль для дальнейшего синтеза углеводородов из синтез-газа. В результате варьирования объемной скорости и температуры было установлено, что проведение процесса при 900°C позволяет достигать наиболее высоких значений как выхода, так и селективности по H_2 и CO, а соотношение H_2/CO уменьшается от 1,87 (T = 600°C) до 1,55 (T = 900°C) при W = 2500 $ч^{-1}$. В результате варьирования объемной скорости было установлено, что на катализаторе 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин конверсия метана, выход и селективность водорода и CO увеличивается [120].

Для определения, происходит ли процесс пиролиза, были проведены исследованмя при этих же объемных скоростях без катализатора. На рисунке 48 показана конверсия метана без катализатора (1) и с катализатором (2).



1 - без катализатора, 2 - с катализатором (25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин).

Рисунок 48 - Влияние катализатора на конверсию метана при 2500$ч^{-1}$

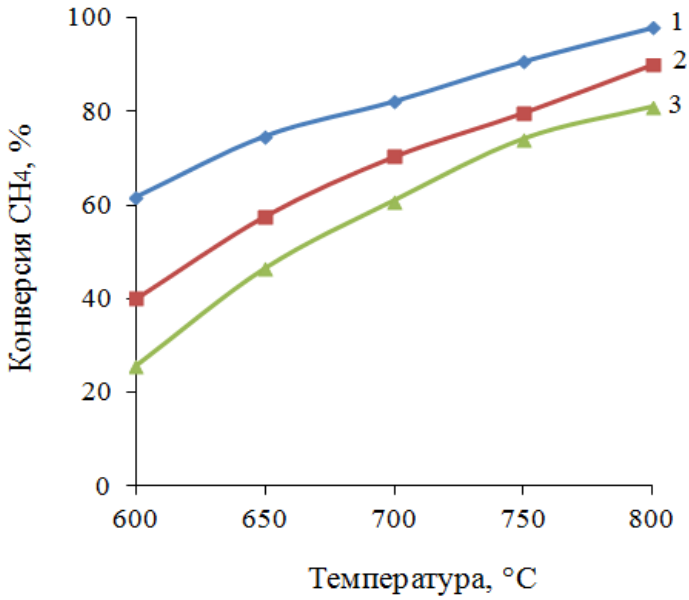
Как видно из рисунка48, без катализатора с 600 до 800°C конверсия метана увеличивается постепенно, но с 850°C резко увеличивается в связи с процессом пиролиза. Без катализатора при 900°C конверсия метана увеличивается до 32,65%, а с катализатором достигает 97,9%. Из полученных данных при T = 850 - 900°C ясно, что при высоких температурах может происходить процесс пиролиза.

Далее для повышения выходов и селективности синтез-газа из метана были проведены эксперименты при варьировании соотношения метана к кислороду при объемной скорости 2500ч$^{-1}$. Соотношения газов, используемых в парциальном окислении, показаны в таблице 10.

Таблица 10 – Соотношение газов при парциальном окислении метана

Соотношение	CH_4/O_2	Мольное соотношение
34% CH_4+ 17% O_2 + 49% Ar	2 / 1	2 : 1 : 2,88
43% CH_4+ 17% O_2 + 40% Ar	2,5 / 1	2,5 : 1 : 2,35
51% CH_4 + 17% O_2 + 32% Ar	3 / 1	3 : 1: 1,88

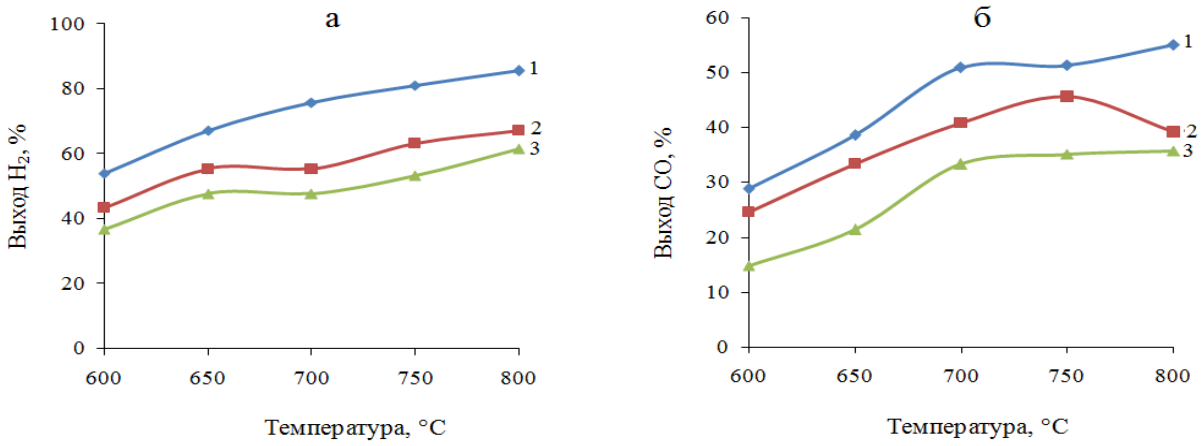
На 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе при варьировании температуры и состава реакционной смеси от 2/1, 2,5/1 до 3/1 были определены конверсия метана. На рисунке 49 показано влияние состава реакционной смеси на конверсию метана при 2500ч$^{-1}$.



1 – 3 4% CH_4; 2 - 43% CH_4; 3 - 51% CH_4.

Рисунок 49 - Влияние состава реакционной смеси на конверсию метана при 2500ч$^{-1}$

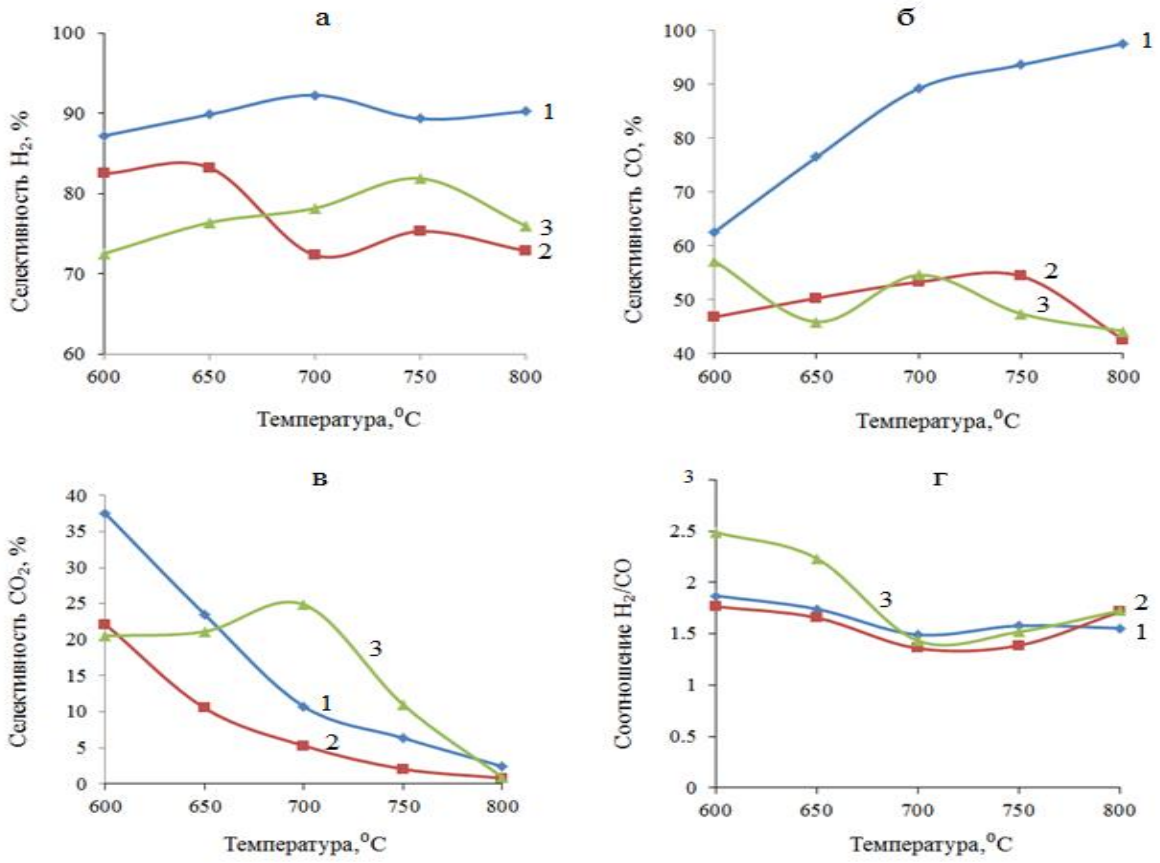
Показано, что с увеличением соотношения метана в реакционной смеси уменьшается конверсия метана от 94,76 до 81,29% при 800°С. На рисунке 50 показано, что варьирование соотношения газов значительно влияет на выход синтез-газа, при этом уменьшается выход H_2 с 85,5 до 61,5%, а CO - с 54,9 до 35,6%.



1 - 34% CH_4; 2 - 43% CH_4; 3 - 51% CH_4. 2500 $ч^{-1}$.

Рисунок 50 - Влияние состава реакционной смеси на выход H_2 и CO

Влияние состава реакционной смеси на селективность H_2, CO и CO_2, а также соотношение H_2/CO при 2500 $ч^{-1}$ показано на рисунке 51.



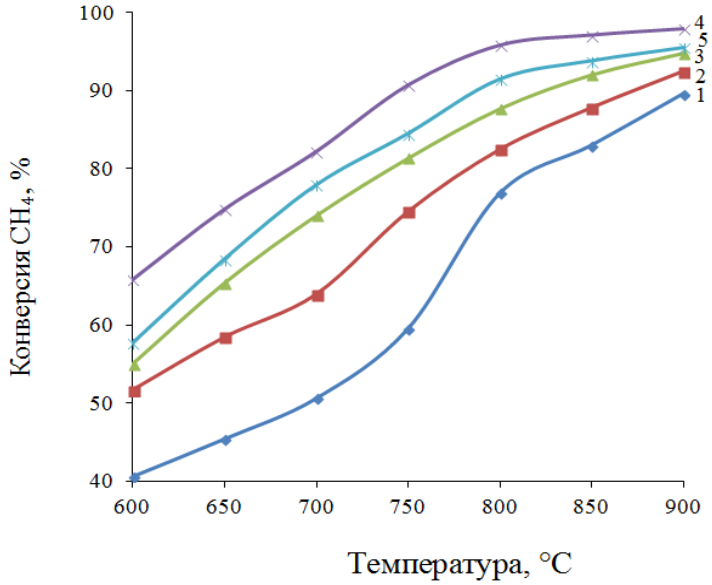
1 - 34% CH_4; 2 - 43% CH_4; 3 - 51% CH_4.

Рисунок 51 - Влияние состава реакционной смеси на селективность H_2, CO и CO_2, а также соотношения H_2/CO при 2500$ч^{-1}$.

При 2500ч$^{-1}$ селективность по CO уменьшается от 98 до 44 %, по водороду - от 90 до 76%, а соотношение H_2/CO - от 2 до 0,95, рисунок 51. Следует отметить, что соотношение H_2/CO более оптимально и соответствует значению 1,55 – 1,72. Дальнейшее увеличение содержание метана, приводит к снижению целевых продуктов процесса.

Компонентный состав конвертированного газа свидетельствует о том, что чем дольше время пребывания исходного газа в реакционной зоне, тем выше конверсия исходного углеводородного сырья. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что при понижении объемной скорости увеличивается конверсия исходного метана, что должно приводить к образованию синтез-газа и углеводородов. Приготовленные катализаторы проявляют более высокую активность в парциальном окислении метана.

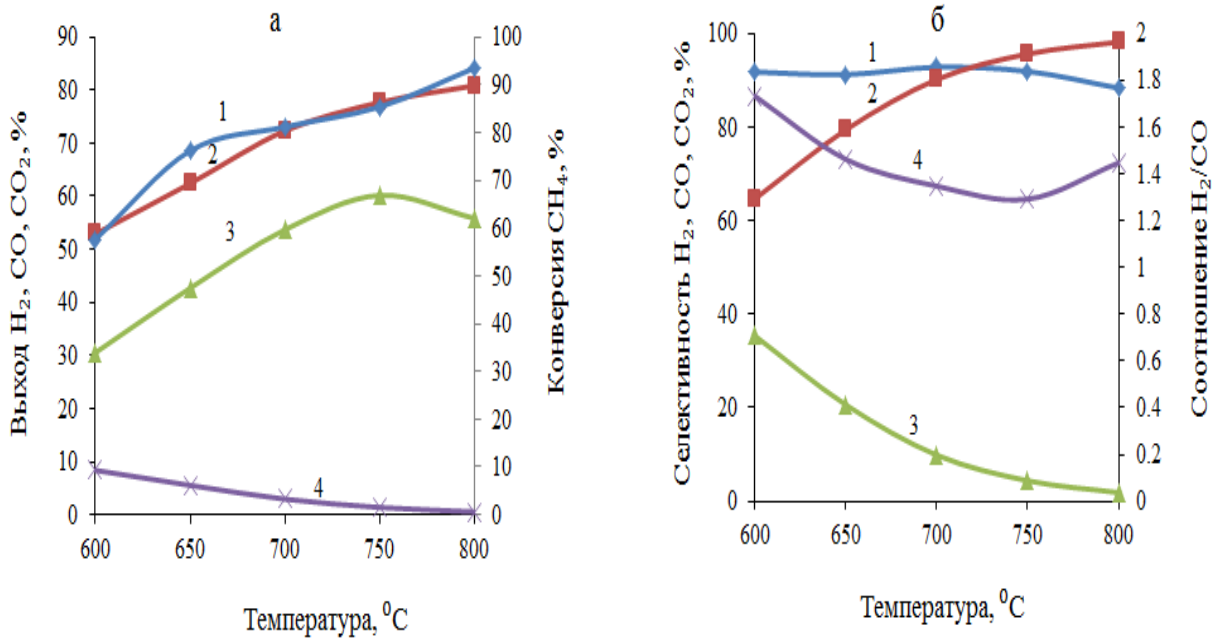
Состав исходной реакционной смеси: 34% CH_4 : 17% O_2 : 49% Ar. Показано, что Ni – Cr – Al - Mg катализаторы с различным содержанием Ni и Cr активны в парциальном окислении метана. На рисунке 52 показано влияние состава катализатора на конверсию метана в температурном интервале от 600 до 900°C.



1 - 5% Ni; 2 - 15% Ni; 3 - 20% Ni; 4 - 25% Ni; 5 - 35% Ni.

Рисунок 52 - Влияние состава катализаторов на конверсию метана при 600 - 900^{o}C

На 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе была получена высокая конверсия метана. Наиболее высокие результаты (конверсия метана до 98% и соотношение CH_4/O_2 = 2) получены при W = 2500 ч$^{-1}$. На рисунке 53 представлены выход и селективность по продуктам на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе.



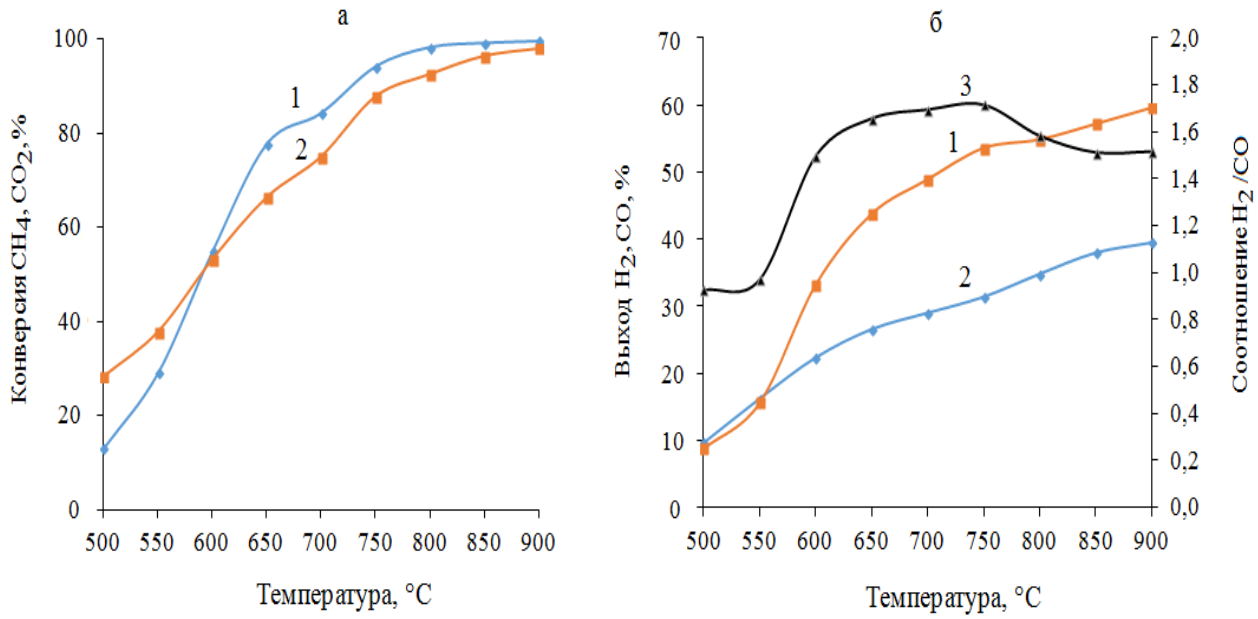
а) 1 - CH_4, 2 - H_2, 3 - CO, 4 - CO_2; б) 1 - H_2/CO, 2 - H_2, 3 - CO, 4 - CO_2.

Рисунок 53 – Выход (а) и селективность (б) по продуктам на 25% Ni + 5% Cr + 10% Al + 10% Mg + 50% глицин катализаторе при W = 2500 $ч^{-1}$, 67% CH_4 + 33% O_2.

Из рисунка 53 видно, что катализаторы данной серии проявляют высокую активность в парциальном окислении CH_4 для получения синтез-газа. Наилучшие каталитические характеристики наблюдались для 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора, на котором получены высокие значения конверсии CH_4 (до 98%), высокая селективность по H_2 (до 90%).

Углекислотная конверсия метана или сухой риформинг метана рассматривается как альтернативный подход к производству синтез-газа из природного газа. Этот процесс получил повышенное внимание с тех пор, как два основных парниковых газов метан (CH_4) и углекислый газ (CO_2), преобразуются в синтез-газ при соотношении H_2/CO равном 1.

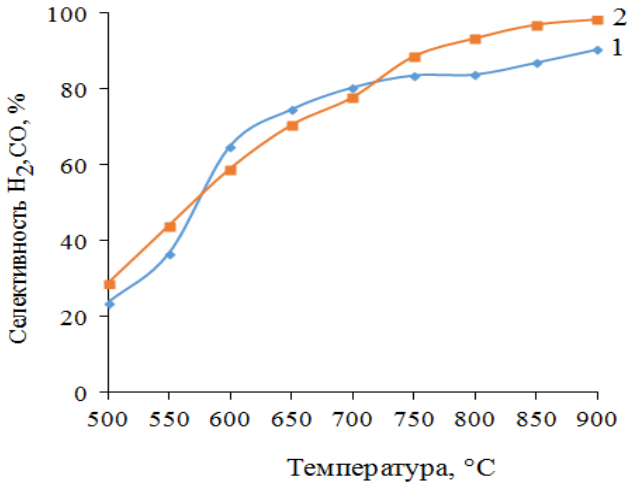
Углекислотная конверсия метана была исследована на активном катализаторе 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин, полученном методом горения растворов при W = 2500 $ч^{-1}$ при соотношении компонентов реакционной смеси CH_4 : CO_2 : Ar = 33,3 : 33,3 : 33,3. Влияние температуры на конверсию CH_4, CO_2 (а), выход H_2 и CO, а также соотношение H_2/CO (б) на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторах, показано на рисунке 54.



а) 1 - CH_4, 2 - CO_2; б) 1 - H_2, 2 - CO, 3 - H_2/CO.

Рисунок 54 - Влияние температуры на конверсию CH_4, CO_2 (а), выход H_2и CO, а также соотношение H_2/CO (б) на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторах

Из результатов, представленных на рисунке 54 а, видно, что при 800°С конверсия как CH_4, так и CO_2 начинает возрастать при 900°С $К_{CH4}$ = 99,5% и $К_{CO2}$ = 98%. На рисунке 54 б показано, что с увеличением температуры возрастают выходы H_2 (39,4%) и CO (59,6%), а также соотношение H_2/CO в интервале 1,5÷1,7. На рисунке 55 приведены селективности по H_2 и CO.



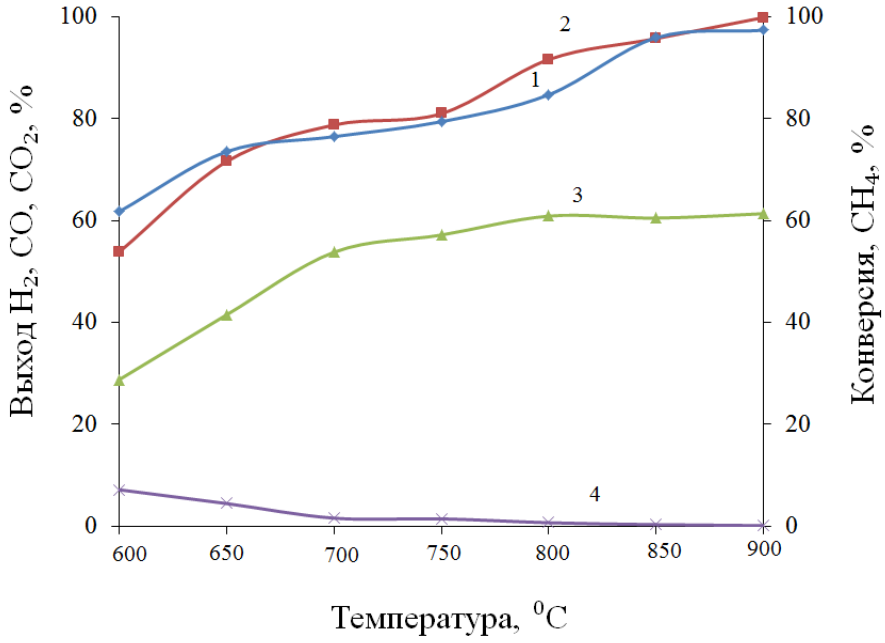
1 - H_2, 2 – CO.

Рисунок 55 - Влияние температуры на селективность на 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторах

Было установлено, что увеличение температуры до 900°C повышает селективность (S_{H2} = 90,5% и S_{CO}= 98.4%) по водороду и CO.

В промышленном масштабе, помимо конверсии и селективности, учитываются дополнительные параметры. Например, порошковые катализаторы с достаточно малым размером частиц, чтобы быть эффективными, могут быть неосуществимы для реальных применений. Однако это ограничение может быть преодолено, если каталитическая композиция имеет форму структурированного тела. Для практического применения катализаторы 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин, приготовленные методом горения растворов, было нанесены на блоки сотовой структуры. Активность катализаторов были исследована в разработанных условиях.

На рисунке 56 представлена активность 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора, нанесенного на сотовый блочный носитель.

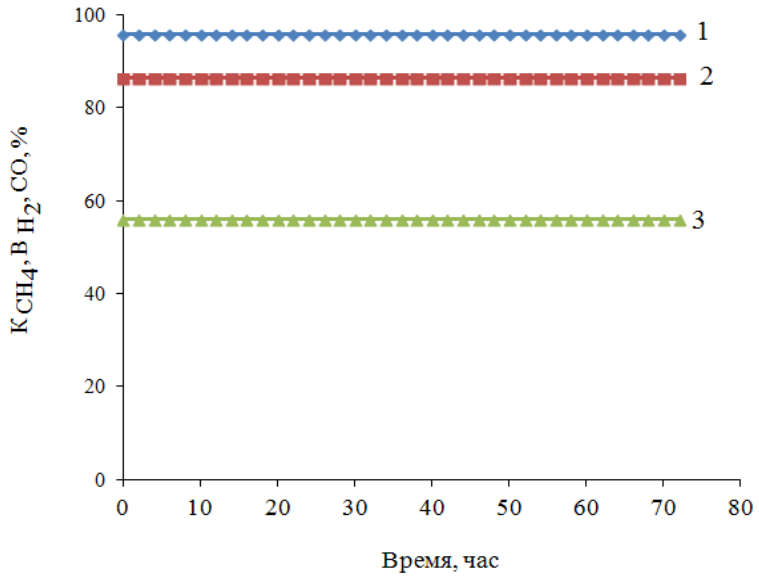


1 - CH_4, 2 - H_2, 3 - CO, 4 - CO_2.

Рисунок 56 - Влияние температуры на конверсию метана, выходы H_2, CO, CO_2 на блочном сотовом катализаторе, W = 2500 $ч^{-1}$, CH_4 : O_2 = 2/1

Полученные данные, представленные на рисунке 56, свидетельствуют о том, что конверсия метана достигае 99% при температуре 900ºC. В продуктах рекции присутствуют в основном водород (100%) и CO (62%). Также была исследована стабильность активного катализатора (25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин) при объемной скорости 2500 $ч^{-1}$ при 800°C. На рисунке 57 показано влияние продолжительности эксперимента

на стабильность 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора.



1 - CH_4, 2 - H_2, 3 – CO.

Рисунок 57 - Влияние продолжительности эксперимента на стабильность 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора

Активность катализатора не менялась в течение 72 ч. Конверсия CH_4 - 95,8%, а выходы составляют 86,4% H_2 и 55,9% CO.

Хорошо известно, что при синтезе методом горения растворов морфология порошка, размер частиц и площадь поверхности непосредственно связаны с количеством газов, выделяющихся при горении. Газы разбивают большие скопления и создают поры между частицами. На самом деле кластеры распадаются в условиях высокой выработки горючих газов и в этих условиях из системы выделяется больше тепла, препятствующего росту частиц. Разница в размере частиц при использовании различных видов топлива зависит от количества молей газообразных продуктов, выделяющихся при горении [121].

На рисунке 58 представлены электронно-микроскопические снимки 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора, приготовленные методом горения растворов. На рисунке 58 а видно образование кристаллов при приготовлении катализаторов. Следует отметить, что они являются наноразмерными (рисунок 58 б). При увеличении видны мелкие пузырьки, а при горении образовывались нанопоры. Микрофотографии отработанных катализаторов демонстрируют пенообразную морфологию с сильно макропористой текстурой, характерную для твердых тел, приготовленных методом горения растворов (рисунок 58 в и 58 г).

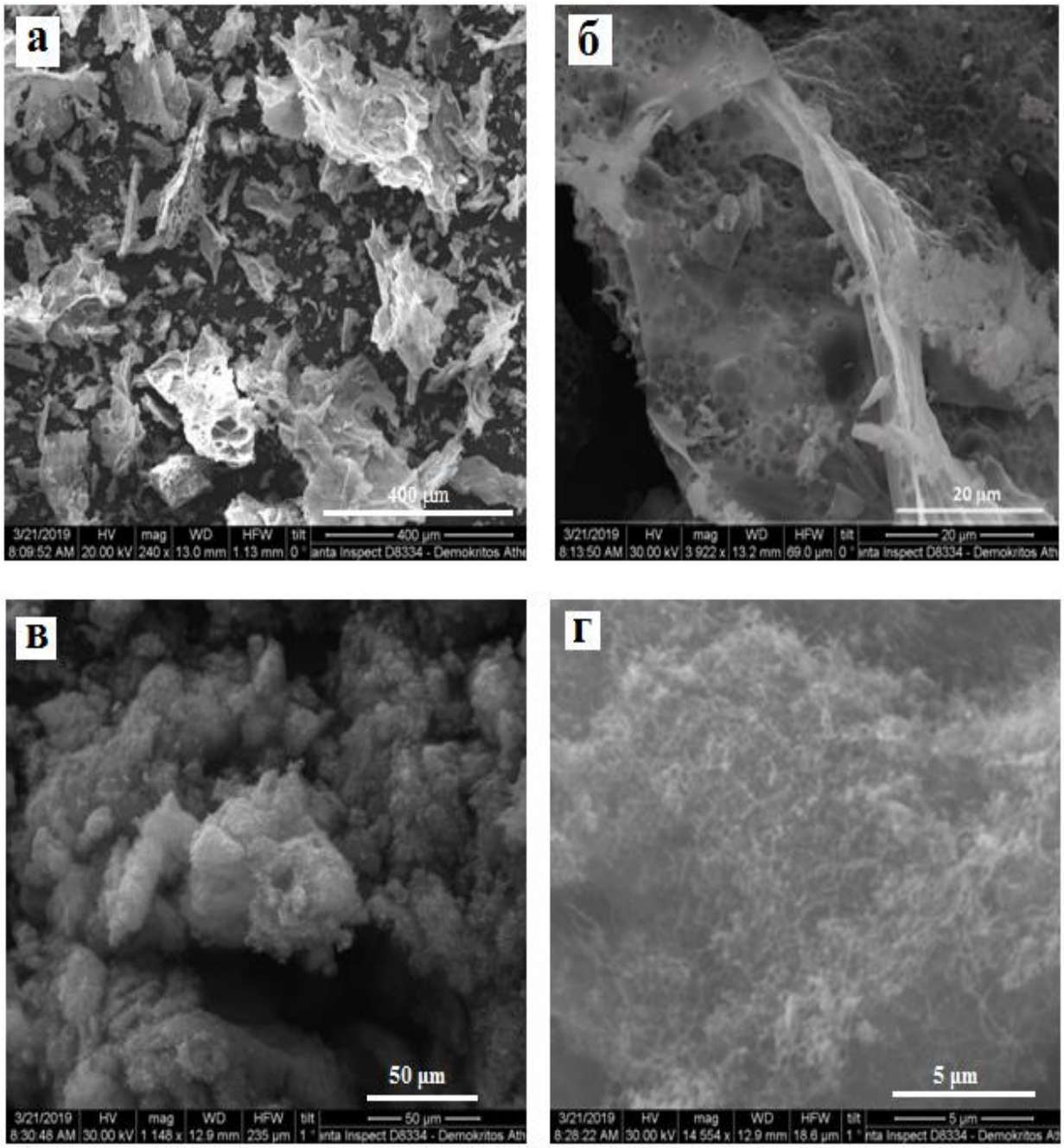


Рисунок 58 - Электронно-микроскопические снимки, полученные на сканирующем микроскопе для 25% Ni + 5% Cr+ 10% Mg + 10% Al исходных (а, б) и отработанных (в, г) катализаторов

Пористые структуры образцов, удельная площадь поверхности и распределение пор разработанных катализаторов дополнительно исследовались методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на анализаторе GAPPV-Sorb 2800. На рисунке 59 представлена изотерма адсорбции азота и распределение пор по размерам для исходного и отработанного 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора.

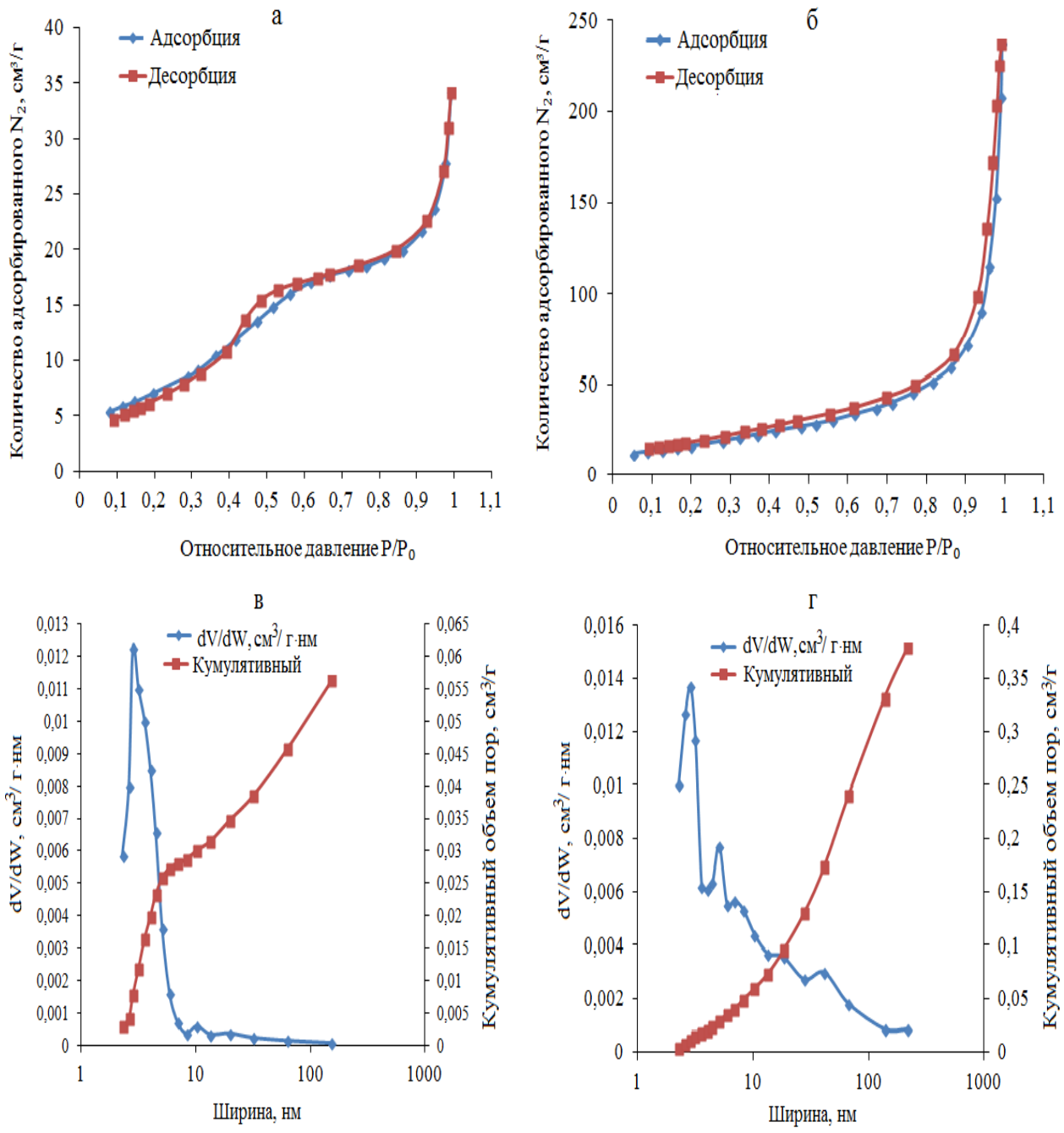


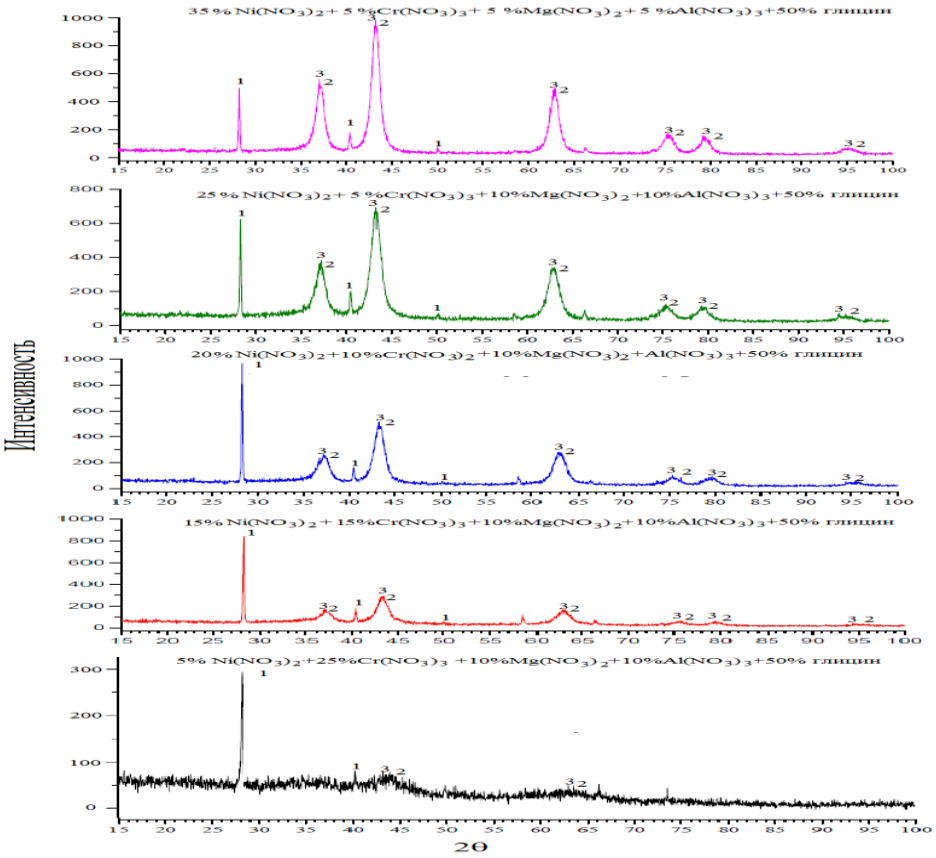
Рисунок 59 - Изотерма адсорбции азота (а,б) и распределение пор по размерам (в,г) для исходного (а,в) и отработанного (б,г) 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора

Изотермы синтезированных катализаторов показаны на рисунке59 а и 59 б. Согласно классификации IUPAC, каждый из образцов имеет изотермы, которые относятся к типу С, клиновидным порам с открытыми концами с наличием мезопор среднего размера. Относительные давления варьируются в диапазоне (P/Po = 0,4 − 1,0). Кроме того, ширина пор образцов, оцененные по методу БДХ, находились в диапазоне 2,28 ÷152,2 нм (рисунок 59 в) и 2,59÷218,7 нм (рисунок 59 г). В таблице 11 показаны текстурные характеристики Ni – Cr – Al - Mg катализаторов.

Таблица 11 - Текстурные характеристики Ni – Cr – Al - Mg катализаторов

№	Катализатор	S уд., $м^2/г$		Удельный объем пор, $см^3/г$		Средний размер пор, нм	
		Исходный	отработанный	исходный	отработанный	исходный	Отработанный
1	5%Ni+25%Cr+10%Mg+10%Al	20,4	51,83	0,16	0,15	12,6	15,6
2	15%Ni/15%Cr+10%Mg+10%Al	19,6	49,76	0,12	0,17	13,4	18,89
3	20%Ni/10%Cr+10%Mg+10%Al	27,39	62,24	0,07	0,14	14,69	13,06
4	25%Ni/5%Cr+10%Mg+10%Al	37,1	78,33	0,053	0,37	7,87	24,84
5	35% Ni/5%Cr+5%Mg+5%Al	69,5	45,8	0,21	0,25	17,23	25,6

На основании полученных данных, представленных в таблице 11, можно сделать вывод, что после испытания поверхность катализаторов изменяется. На рисунке 60 представлены рентгенограммы Ni – Cr – Mg - Al катализаторов, полученных методом горения растворов при 500°С.



1 - KCl; 2 - NiO; 3 - $MgNiO_2$.

Рисунок 60 - РФА Ni – Cr – Mg - Al катализаторов

Пики на рисунках 60 указывают на то, что полученными соединениями при температуре 500°C являются NiO (JCPDS, 04-835) 2θ = 37.28; 43.29; 62.916; 75.44; 79.39. $MgNiO_2$ (JCPDS, 24-0712) (37.104; 43.101;62.599; 75.092; 79.053). При более высоком добавлении нитрата никеля основной сигнал при 43,3° становится более четким и лучше определенным, показывая увеличение размера кристаллического домена этой фазы, что наблюдается, когда общее количество активной фазы возрастает с 15 до 35 мас. Образование шпинели $MgNiO_2$ является основным каталитическим компонентом, который играет ключевую роль в стабилизации.

Для исходного образца 15% $Ni(NO_3)_2$ + 15% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализатора характерно присутствие тонких полупрозрачных пластин, заселенных мелкими плотными частицами. Общий вид образцов показан на рисунке 61, снятом при малом увеличении.

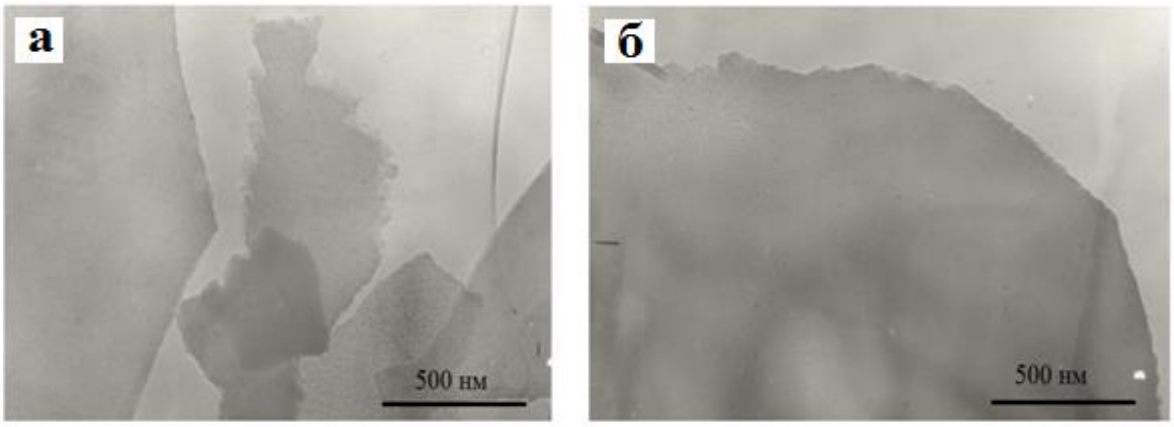


Рисунок 61 - Электронно-микроскопические снимки, полученные на просвечивающем микроскопе для исходного 15% $Ni(NO_3)_2$ + 15% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализатора

На рисунке 61 а показан участок пластины с расположенными на ней частицами размером 5 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором диффузных колец и может быть равной степени отнесена к фазам: MgO (JCPDS, 4-829), $MgNiO_2$ (JCPDS, 24-712), NiO(JCPDS, 4-825). На рисунке 61 б показан участок полупрозрачной пластины, заселенной частицами размером 7 - 10 нм, располагающимися реже, чем на рисунке 61а, снятом при малом увеличении частиц размером 7 - 10 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором слабых диффузных колец, которые можно отнести к смеси фаз: φ-$Al_{11}O_{15}N$ (JCPDS, 28-28) и,возможно, CrO_2 (JCPDS, 9-332), Al_9Cr_4 (JCPDS, 2-1193).

На 15% $Ni(NO_3)_2$ + 15% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин отработанном катализаторе, который представлен на рисунке 62а, снятом при малом увеличении, показаны плотно заселенные мелкими частицами пластины. Размеры частиц варьируются от 7 - 10 нм до 20 - 40 нм на разных участках. Микродифракционная картина представлена большим набором рефлексов, распологающихся по кольцам, и отдельных рефлексов и

может быть отнесена к смеси фаз: $Mg(OH)_2$ (JCPDS, 7-239), $Ni_2O_3(OH)_4$ (JCPDS, 6-144), HNi_2 (JCPDS, 19-771), MgO (JCPDS, 4-829), $NiCrO_3$ (JCPDS, 22-748).

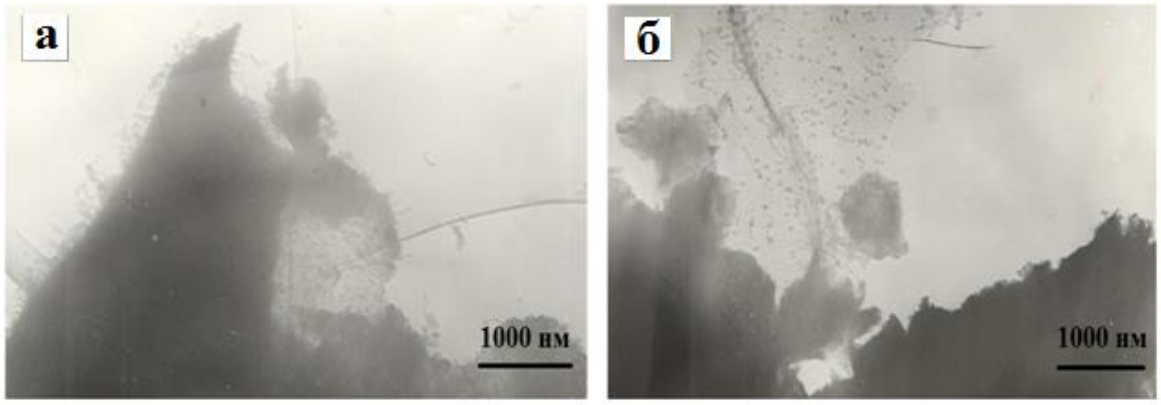


Рисунок 62 - Электронно-микроскопические снимки, полученные на просвечивающем микроскопе для отработанного 15% $Ni(NO_3)_2$ + 15% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализатора

На рисунке 62 б, снятом при малом увеличении, показан край пластины плотно заселённый частицами размером 10-15 нм, реже 20 нм. Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кольцам, и может быть отнесена к смеси фаз: Mg_2NiH_4 (JCPDS, 36-916) и α-$MgCrO_4$ (JCPDS, 23-383) к C_2Cr_3 (JCPDS, 5-67) и C – Graphite (JCPDS, 23-64). CrO(JCPDS, 8-254), $NiCrO_4$ (JCPDS, 21-596), C – Graphite (JCPDS, 23-64). Кроме того, на рисунке присутствуют углеродные нанотрубки диаметром от 10 нм до 30 нм, CrO_2(JCPDS, 9-332) и Cr_2O_3 (JCPDS, 38-1470). Кроме того, на рисунке присутствует скопление нанотрубок и цепочек из округлых частиц диаметром до 30 нм.

На рисунке 63 а и 63 б, снятом при малом увеличении, показаны полупрозрачные пластины, заселенные мелкими плотными частицами размером 8 - 10 нм.

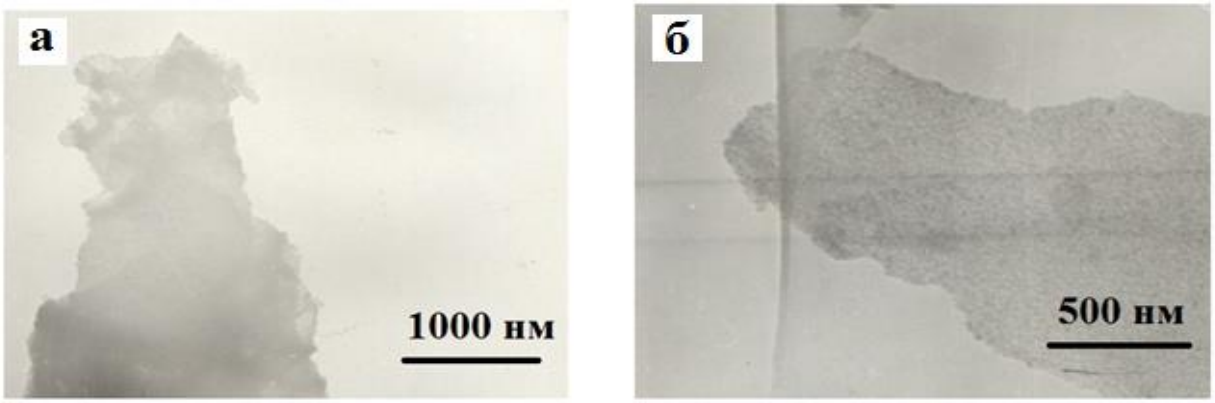


Рисунок 63 - Электронно-микроскопические снимки, полученные на просвечивающем микроскопе для исходного 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализатора

Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кольцам, и может быть отнесена к смеси фаз: NiO(JCPDS, 4-825), MgO (JCPDS, 4-829), $MgNiO_2$ (JCPDS, 24-712), к ϕ–$Al_{11}O_{15}N$ (JCPDS, 28-28) в смеси с Al (JCPDS,4-787), располагающимися по кольцам и соответствует χ-Al_2O_3 (JCPDS, 4-805), $Al_{10}N_8O_3$ (JCPDS, 32-22) возможно в смеси с CrO (JCPDS, 8-254) и Al (JCPDS,4-727).

На отработанном 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализаторе, снятом при малом увеличении, показан плотный агрегат из частиц размером 7-10 нм. Микродифракционная картина представлена рефлексами, располагающимися по кольцам, и соответствует смеси фаз: NiO (JCPDS, 4-825) MgO_2 (JCPDS, 19-771), χ-Al_2O_3 (JCPDS, 4-805), $MgNiO_2$ (JCPDS, 24-712).

На рисунке 64 а и 64 б, снятом при малом увеличении, показаны плотные агрегаты, составленные из частиц размером от 1 нм до 50 нм.

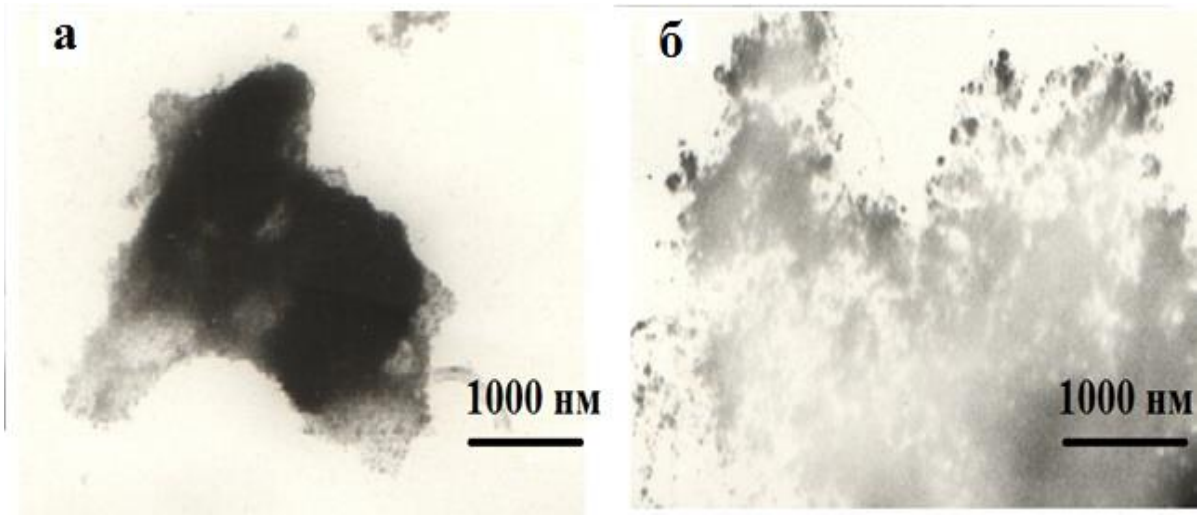


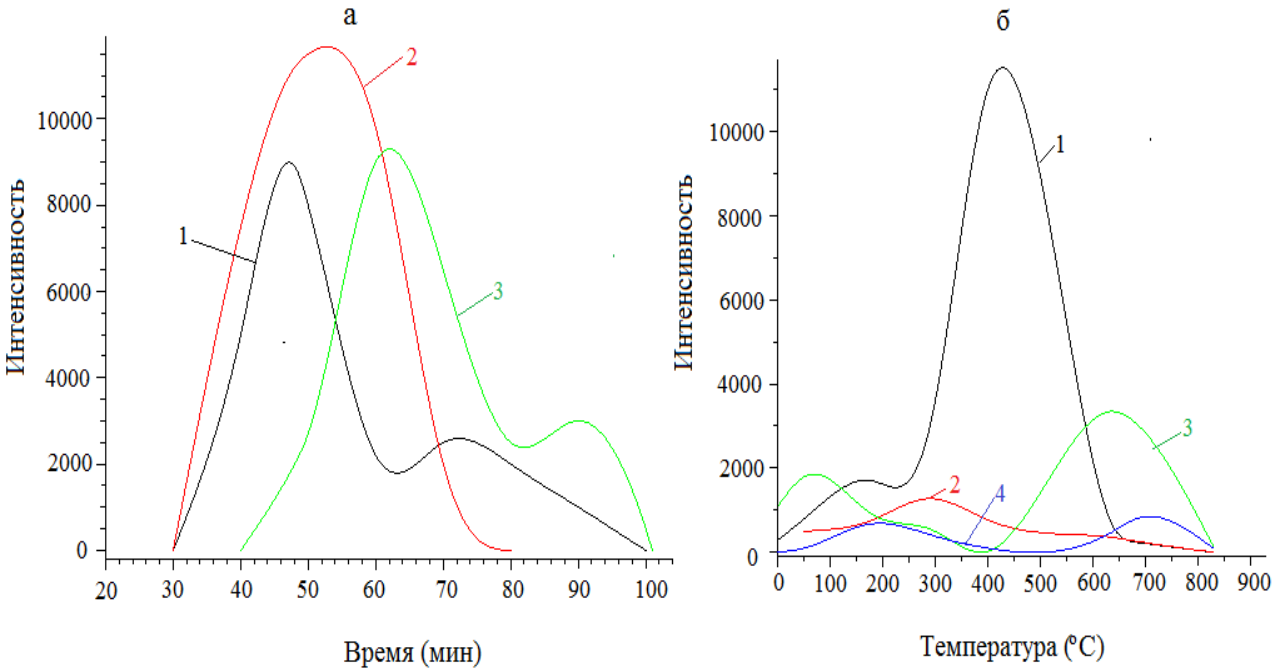
Рисунок 64 - Электронно-микроскопические снимки, полученные на просвечивающем микроскопе для отработанного 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализатора

Кроме того, на рисунке присутствуют эластичные углеродные нанотрубки диаметром от 1 до 2,5 нм. Микродифракционная картина представлена кольцами и может быть отнесена к $NiCO_3$ (JCPDS, 12-771) в смеси с α-Al_2O_3 Corundum (JCPDS, 16-173), C- Graphite (JCPDS, 23-64), c-cliftonite (JCPDS, 34-567), Al_2O_3 (JCPDS, 26-31) и возможно Cr_2O_3 (JCPDS, 5-67). α-$MgCrO_4$ (JCPDS, 23-383), Mg_2NiH_4 (JCPDS, 36-916), Al_2O_3 (JCPDS,26-31), C-zansdalite (JCPDS,19-268), $AlNi_3$ (JCPDS, 21-8), Ni_3C (JCPDS, 6-697).

Далее были проведены эксперименты по ТПВ водорода с 25% $Ni(NO_3)_2$ + 5% $Cr(NO_3)_3$ + 10% $Al(NO_3)_3$ + 10% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторов. Известно, что парциальное окисление протекает по окислительно-восстановительному механизму с участием кислорода решетки оксидных катализаторов. Применение метода температурно-программированного восстановления позволяет определить реакционную способность

сорбированного катализаторами кислорода по отношению к газам-восстановителям (H_2, CO, CH_4). В качестве восстановителя был использован H_2.

На рисунке 65а представлены кривые ТПВ водородом 25% Ni + 10% Al/65% глицин катализаторов, приготовленных методом растворного горения (исходных и прокаленных при 500 и 1000^{0}C катализаторов).



а: 1 – Ni ; 2 – Cr; 3 – Mg; 4 – NiCrMgAl. б: 1 - NiAl исх, 2 - 500^{o}C, 3 - 1000^{o}C.

Рисунок 65 - ТПВ водорода с 5% Cr, 10% Mg, 10% Al, 25% Ni /65% глицин катализаторов

Из рисунка 65а видно, что поглощение H_2 в процессе ТПВ для исходного 25% Ni + 10% Al/65% глицин катализатора наблюдается в интервале температур 300 - 900^{0}C в виде двух пиков с максимумами $T^{I}_{макс.}$ = 480^{0}C и $T^{II}_{макс.}$= 750^{0}C, соответственно. При повышении температуры прокалки до 500^{0}C, поглощение H_2 происходит с одним широким пиком с $T_{макс.}$ = 500^{0}C в интервале температур 280 - 800^{0}C. Повышение температуры прокалки до 1000^{0}C не меняет характер спектра ТПВ водорода, сдвигая соответствующий пик с $T_{макс.}$= 660^{0}C в область более высоких температур 420-930^{0}C.

На рисунке 65 б представлены спектры ТПВ водорода 5% Cr, 10% Mg, 10% Al, 25% Ni /65% глицин катализатора по мере усложнения его состава. Поглощение H_2 для 5% Cr и 25% Ni /65% глицин катализаторов происходит в области температур 100 - 700^{0}C, $T_{макс.}$= 300^{0}C и $T_{макс.}$ = 400^{0}C, соответственно. На 25% Ni /65% глицин катализаторе значительно увеличивается количество поглощенного водорода. При восстановлении 10% Mg/65% глицин катализатора поглощение H_2 происходит, начиная с 25 - 800^{0}C ($T_{макс.}$ = 50 и 650^{0}C). На смешанном 5% Cr, 10% Mg, 10% Al, 25% Ni /65% глицин

катализаторе поглощение водорода происходит с двумя ярко выражанными максимумами в интервале температур 30 - 800^{0}C, $T^I_{макс.}$ = 180^{0}C и $T^{II}_{макс.}$= 680^{0}C, соответственно. Термовосстановленные и энергетические характеристики адсорбированного водорода представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Термовосстановленные и энергетические характеристики адсорбированного водорода

№	Катализатор	$E_{акт}$(I), кДж/(моль·К)	$E_{акт}$(II), кДж/(моль·К)
1	25%Ni	38,841	45,610
2	5% Cr	33,606	39,127
3	10% Mg	33,824	40,703
4	10% Al	65,085	72,463
5	25% Ni + 5% Cr + 10% Mg+10% Al +50% глицин	48,414	62,440

Из таблицы видно, значения $E_{акт}$ водорода (кДж/моль) для 25% Ni, 5% Cr, 10% Mg,/65% глицин катализаторов оказались близкими. Расчеты показали, что $E_{акт}$ водорода колеблется от 33,8 до 38,8кДж/моль и зависит от состава контакта. Поглощение водорода в области высоких температур протекает с $E_{акт}$ =39,1 – 45,6 кдж/моль. Для смешанного состава 5% Cr, 10% Mg, 10% Al, 25% Ni /65% глицин катализатора $E_{акт}$ водорода составляет $E_{акт}$(I) = 48,4 кДж/моль, $E_{акт}$(II) = 62,4 кДж/моль (таблица 12).

Полученные методом ТПВ результаты соответствуют данным термодесорбции кислорода и обусловлены процессами взаимодействия H_2 со слабосвязанными (до 300^{0}C), а также решеточным кислородом в NiO, Cr_2O_3 и в шпинельных структурах (300-800^{0}C).

Полученные в данной работе результаты показывают, что катализаторы, полученные методом горения в растворе, состоят из композиционных материалов на основе наночастиц. Это является важным преимуществом по сравнению с традиционно пропитанными катализаторами, поскольку стадия восстановления, предшествующая реакции, не требуется. С другой стороны, катализаторы обладают высокой пористостью, что увеличивает дисперсность активной фазы и, как следствие, активность на единицу массы катализатора.

Катализаторы обладают высокой макропористостью, высокой кристалличностью, высокой емкостью для хранения кислорода, высокой термостойкостью при малом размере частиц. Катализаторы проявляют высокую активность на единицу массы для получения водорода путем частичного окисления метана, что в основном связано с их высокой пористостью и дисперсностью никеля [121,122].

3.6. Окислительная конденсация метана в этилен на La – Ce – Mg катализаторах

Для получения углеводородов из метана были разработаны La – Ce - Mg катализаторы методом горения растворов. Данным методом был приготовлен катализатор состава 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин. Так, для приготовления катализатора взвешиваются определенные количества нитратов солей: $La(NO_3)_3 \times 9H_2O$, $Ce(NO_3)_2 \times 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \times 6H_2O$ и глицина (H_2NCH_2COOH). Данные соли предварительно растирают в агатовой ступке и затем смешивают в фарфоровой чашке. Затем в эту смесь солей постепенно добавляют 10 мл дистиллированной воды.Полученная смесь перемешивается на воздухе в течение нескольких минут до полного растворения. На рисунке 66 представлен температурно-временной профиль 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора.

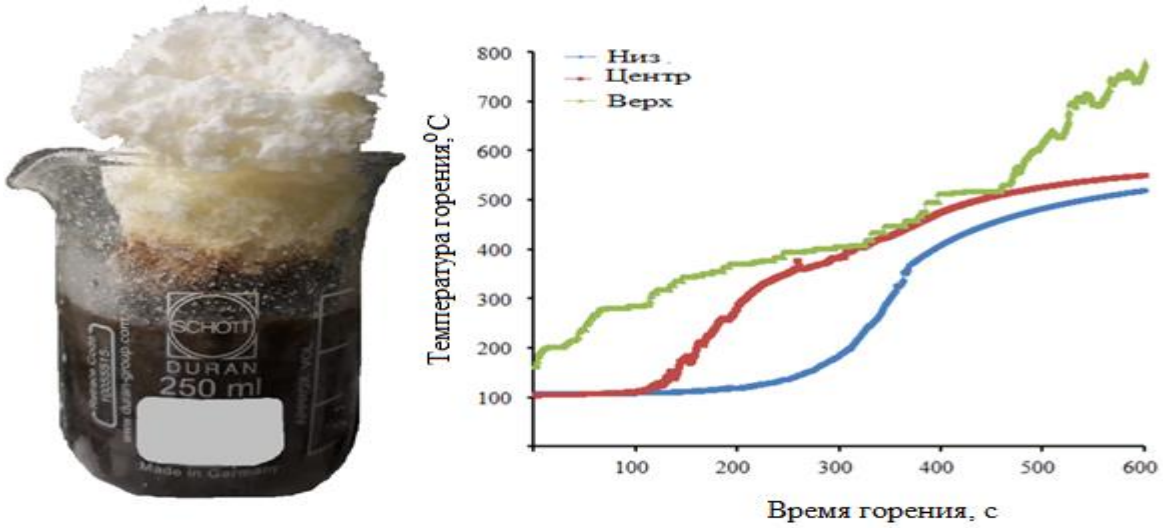


Рисунок 66 – Катализатор состава 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин, приготовленный методом горения в растворе, а также изменение температурно-временного профиля во время приготовления катализатора

Из рисунка 66 виден температурно-временной профиль волны горения в системе 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин. Максимальная температура горения для составов с соотношением масс глицина и нитрата (ϕ = 1) составляет ~ 800°C, что значительно ниже значений, получаемых в традиционных процессах СВС, в которых температура достигает 2000 – 3000°C. Скорость горения зависит как от начальной температуры (T_o = 163^{o}C), так и от состава исходной реакционной смеси (ϕ).

В ходе исследований разработанные композитные материалы были анализированы методом БЭТ. На рисунке 67 приведены данные по изменению удельной площади поверхности и распределения пор катализаторов, исследованных методом БЭТ (Брунауэра – Эммета – Теллера) на анализаторе GAPPV-Sorb 2800.

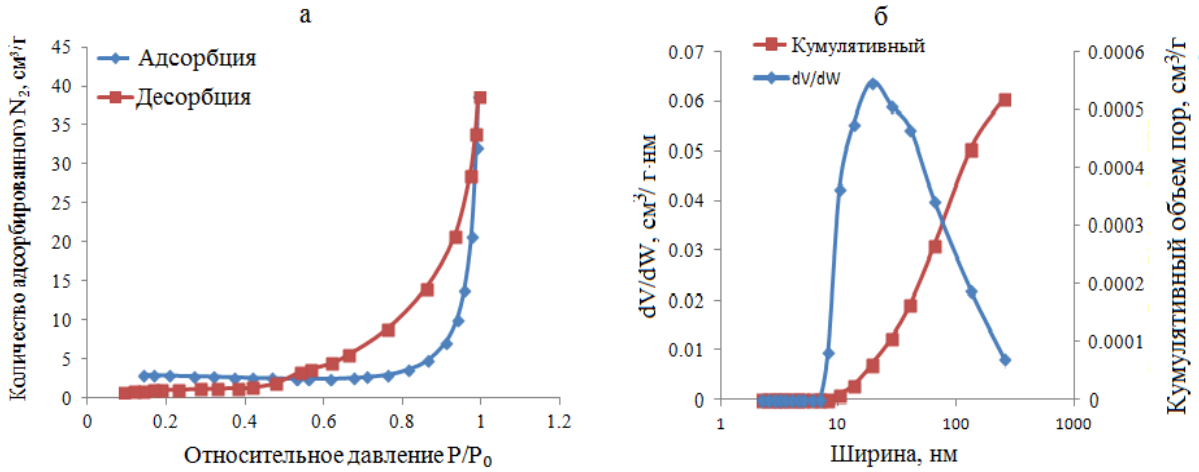


Рисунок 67 - Исследование изотермы (а) и распределения пор (б) на поверхности 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин катализатора

В работе [123] авторы приводят 5 типов возможных гистерезисов. Определено, что для разработанного 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора соответствует тип гистерезиса А цилиндрической формы. Показано, что размер и распределение пор происходит в основном в пределах от 3 до 10 нм, а также от 10 до 100 нм, т.е. в катализаторе присутствуют как мелкие, так и крупные активные частицы [124].

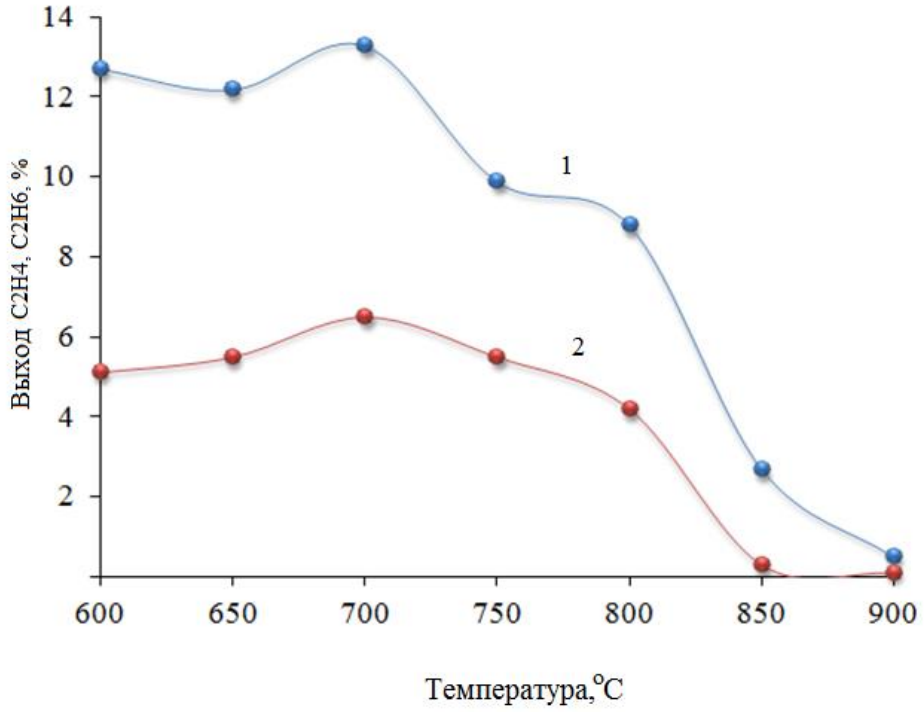
В таблице 13 приведены данные по изучению удельной поверхности 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$+ 50% глицин катализаторов, приготовленных методом горения в растворе.

Таблица 13 - Изменение удельной поверхности La + Ce+ Mg + 50% глицинкатализаторов, приготовленных методом горения растворов

№	Катализаторы	Площадь поверхности по БЭТ, $м^2/г$	Площадь поверхности по Лэнгмюру, $м^2/г$
1	0%$La(NO_3)_3$ + 30%$Ce(NO_3)_2$+ 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин	24,96	35,25
2	10%$La(NO_3)_3$ + 20%$Ce(NO_3)_2$+ 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин	22,87	32,19
3	15%$La(NO_3)_3$ + 15%$Ce(NO_3)_2$+ 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин	18,39	25,48
4	20%$La(NO_3)_3$ + 10%$Ce(NO_3)_2$+ 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин	9,42	12,45
5	30%$La(NO_3)_3$ + 0%$Ce(NO_3)_2$+ 20% $Mg(NO_3)_2$ +50% глицин	21,91	30,56

Из данных таблицы видно, что была приготовлена серия катализаторов с варьированием процентного содержания активной фазы, состоящей из La, Ce и Mg в присутствии 50% глицина. Площадь поверхности, рассчитанная по БЭТ, изменялась в пределах от 9,42 до 24,96 $м^2/г$, а при расчете по Langmuir изменялась в пределах от 12,45 до 35,25 $м^2/г$. Из литературных источников известно, что катализаторы, приготовленные методом горения, отличаются небольшой поверхностью, так как в случае горения растворов катализаторов в реакционной смеси в газовой фазе работает весь объем катализатора, а не только его поверхность.

Проведено исследование влияния температуры реакции на выход продуктов на разработанном 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + глицин катализаторе при окислении 43% CH_4 + 17% O_2 + 40% Ar при 5000 $ч^{-1}$, рисунок 68.



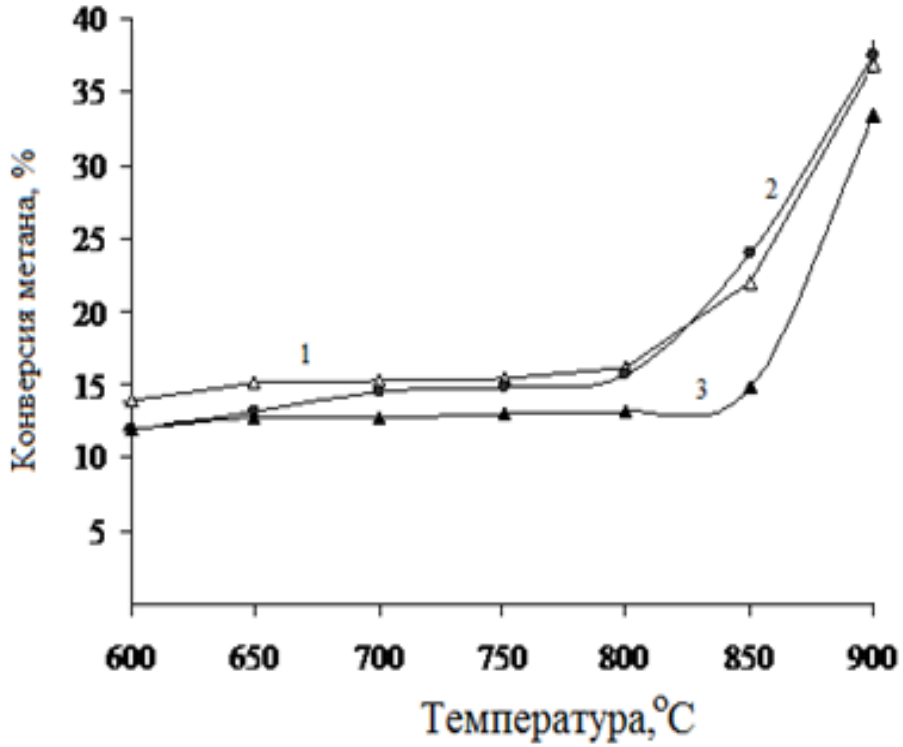
1 - C_2H_4, 2 - C_2H_6.

Рисунок 68 - Исследование влияния температуры реакции на активность 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора в окислительной конверсии метана

Из рисунка 68 видно, что образование в реакционной смеси этана и этилена наблюдается в температурном интервале от 600 до 900^0C. 12,7% этилена образуется при температуре 600^0C и увеличивается до 15,3% при 700^0C, но далее идет уменьшение до 0,5% с повышением температуры до 900^0C. Аналогичная зависмость наблюдается и для образования этана. Таким

образом, оптимальной температурой для получения 15,3% этилена и 6,5% этана является T = 700^{0}C.

Проведена исследовательская работа по изучению влияния объемной скорости реакции на выход продуктов процесса окислительного дегидрирования метана на разработанном 20% La + 10% Ce + 20% Mg + 50% глицин катализаторе, приготовленном методом горения раствора. Известно, что наиболее термостабильным из алканов является метан (деструкция начинается выше 560^{0}C) преимущественно из-за отсутствия C - C -связей, менее прочных, чем C-H связи. Процесс окислительного дегидрирования метана проводился при варьировании объемной скорости от 2500 до 7500 ч$^{-1}$ в температурном интервале от 600 до 900^{0}C. На рисунке 69 показано влияние объемной скорости на активность 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора.

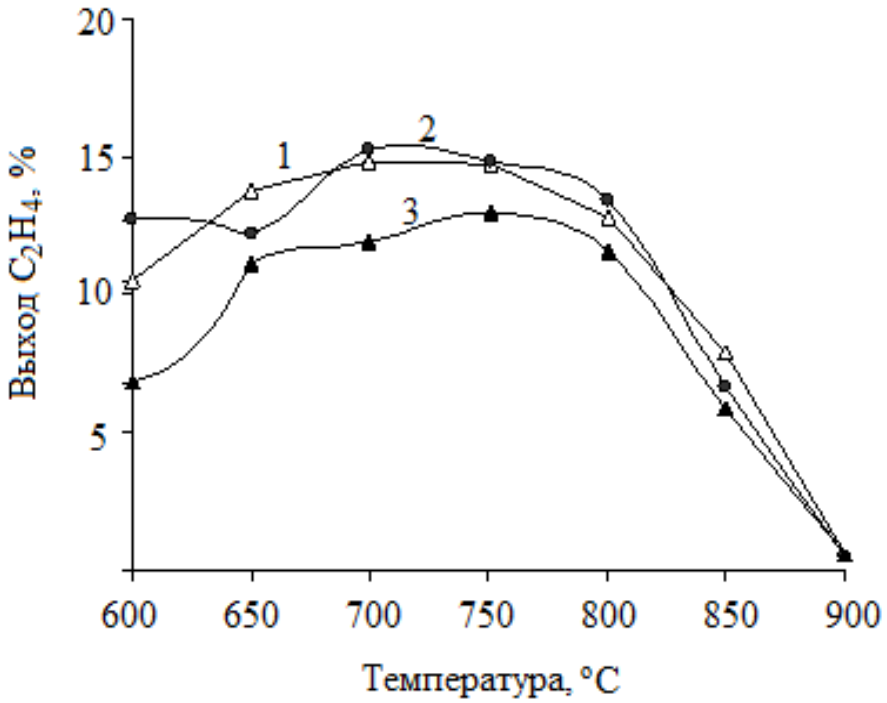


1 - 2500 ч$^{-1}$, 2 - 5000 ч$^{-1}$, 3 - 5000 ч$^{-1}$.

Рисунок 69 - Влияние объемной скорости на активность 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора

Как видно из данных рисунка 69, при измененииии объемной скорости конверсия метана повышается с увеличением температуры от 12 до 37,5%. Установлено, что наиболее оптимальной по показателю конверсии исходного метана является объемная скорость 2500 ч$^{-1}$ по сравнению с данными, полученными при объемной скорости 5000 и 7500 ч$^{-1}$. Определено, что резкое повышение конверсии при температурах 850 и 900^{0}C связано с образованием в реакционной смеси водорода и CO.

На рисунке 70 представлены данные по исследованию влияния варьирования объемной скорости реакции на выход этилена при изменении температуры реакции от 600 до 900^{o}C.



1 - 2500 ч$^{-1}$, 2 - 5000 ч$^{-1}$, 3 - 5000 ч$^{-1}$.

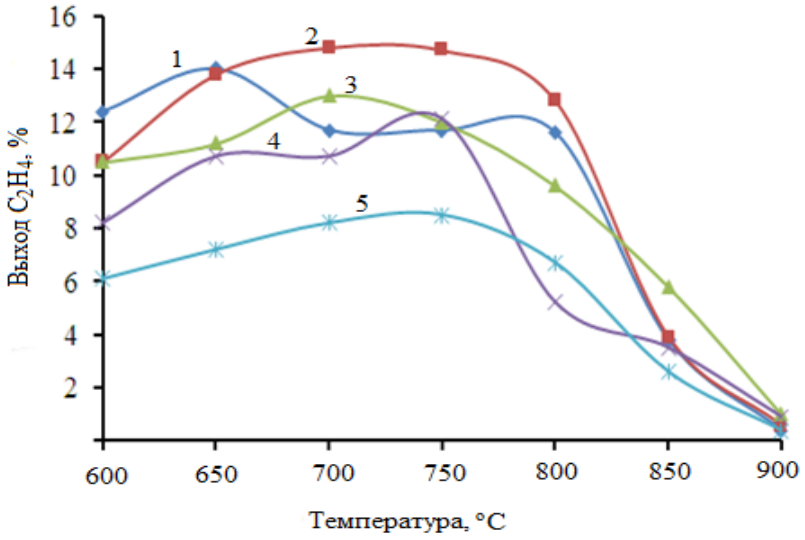
Рисунок 70 - Влияние объемной скорости на выход этилена на 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе

Как видно из данных рисунка 70, образование 14,5 - 14,8% этилена проходит через максимум при Т = 700^{0}C при объемных скоростях 2500 и 5000 ч$^{-1}$. Таким образом, исследование активности разработанного катализатора в реакции окислительного дегидрирования метана показало, что оптимальной объемной скоростью процесса являютя 2500 и 5000 ч$^{-1}$.

При исследовании активности 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализатора в окислительном дегидрировании метана в этилен проведено варьирование соотношения реакционных газов CH_4 : O_2 : Ar (%) в следующих соотношениях 2/1 (34 : 17 : 49), 2,5/1 (43 : 17 : 40), 3/1 (51 : 17 : 32), 4/1 (68 : 17 : 15) и 5/1 (83 : 17 : 0), рисунок 71.

Установлено, что оптимальным соотношением реакционных газов CH_4 : O_2 для образования этилена является соотношение CH_4 : O_2 = 2,5/1, при котором начиная с температуры 600^{0}C постепенно повышается выход этилена от 10,5 до 14,8% и проходит через максимум, затем снова снижается до 0,6% с увеличением температуры (рисунок 71). Экспериментальные данные подтверждают ранее полученные результаты по исследованию влияния

температуры реакции на выход продуктов, где было найдено, что оптимальной температурой для получения этилена является T = 700^0C.



1 - 2/1, 2 - 2,5/1, 3 - 3/1, 4 - 4/1, 5 - 5/1.

Рисунок 71 - Изменение выхода этилена на 20% $La(NO_3)_3$ + 10% $Ce(NO_3)_2$ + 20% $Mg(NO_3)_2$ + 50% глицин катализаторе при варьировании соотношения реакционных газов

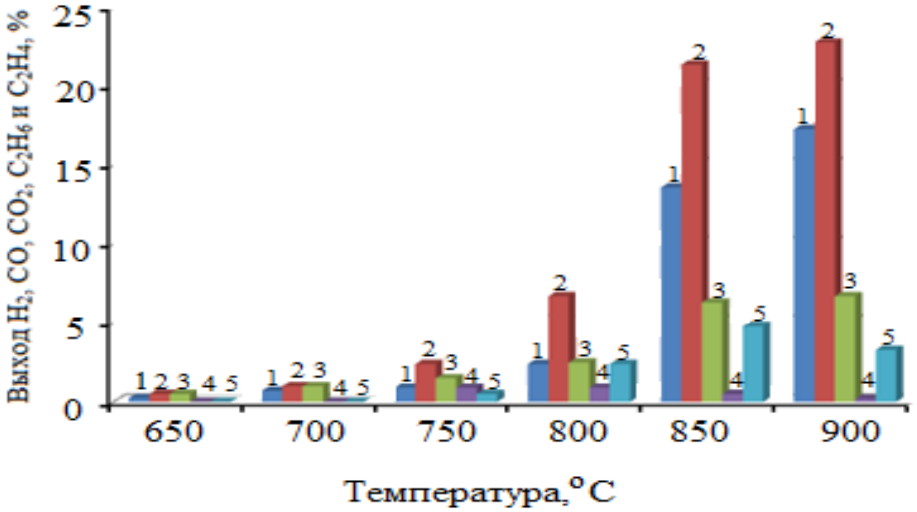
Далее по показателю активности более оптимальным является соотношение CH_4: O_2 = 2/1, где обнаружено, что чем выше соотношение реакционных газов в реакционной смеси, тем ниже выходы целевого продукта. Это обьясняется тем, что молекула метана термодинамически устойчива и увеличение в реакционной смеси метана отрицательно влияет на активность катализатора, а разбавление реакционной смеси инертным газом аргоном положительно влияет на активность катализатора.

3.7. Окислительная конденсация метана в этилен на K - Mn катализаторах

Для получения этилена из метана в процессе ОКМ были синтезированы катализаторы методом пропитки и синтезом горения растворов. Разработанные катализаторы были приготовлены методом пропитки смешанных водных растворов нитратных солей металлов, нанесенных на носители по влагоемкости с последующей сушкой при 200°C в течение 2 ч. Прокаливание образцов при 500°C в течение 2 ч на воздухе проводили для разложения солей металлов-носителей и соответствующего улетучивания нитратов с поверхности катализатора.

При проведении исследовательской работы была изучена активность 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi катализатора, приготовленного методом пропитки в окислительном превращении смеси 34% CH_4 + 17% O_2 + 49% Ar при объемной скорости 6500 $ч^{-1}$. На рисунке 72 показано влияние температуры реакции на

выход продуктов окислительного превращения метана на 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi катализаторе.



1 - H_2, 2 - CO, 3- CO_2, 4 - C_2H_6, 5 - C_2H_4.

Рисунок 72 - Влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi катализаторе

Как видно из рисунка 72, с повышением температуры раекции от 650 до 900^0C выход продуктов реакции увеличивается. При окислительном превращении метана природного газа наблюдается образование продуктов частичного окисления - H_2 и CO, полного окисления – CO_2 и целевых продуктов реакции – C_2H_6 и C_2H_4. Необходимо отметить, что процесс идет в сторону образования H_2 и CO, выходы которых повышаются с увеличением температуры реакции. В меньшем количестве образуется CO_2, выход которого также повышается с ростом температуры. Выход олефинов не превышает 5% при всех температурах.

Приготовленные катализаторы исследовались электронно-микроскопическим методом, рисунок 73.

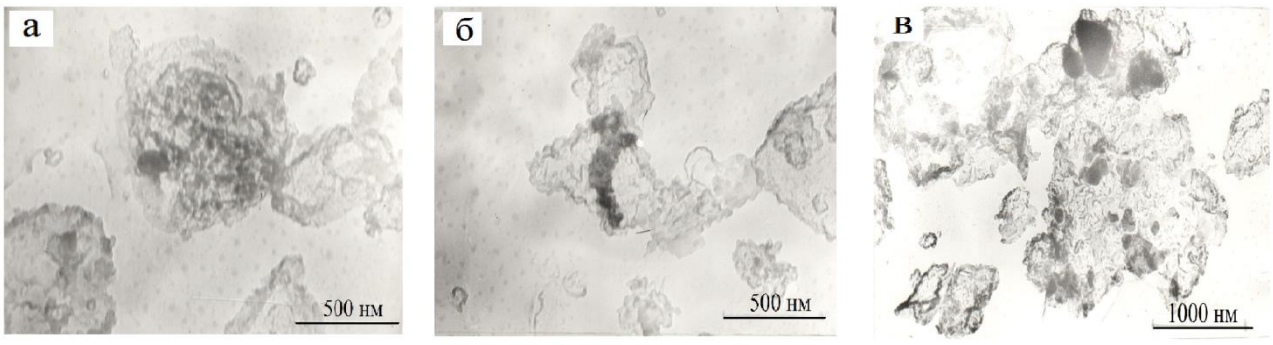
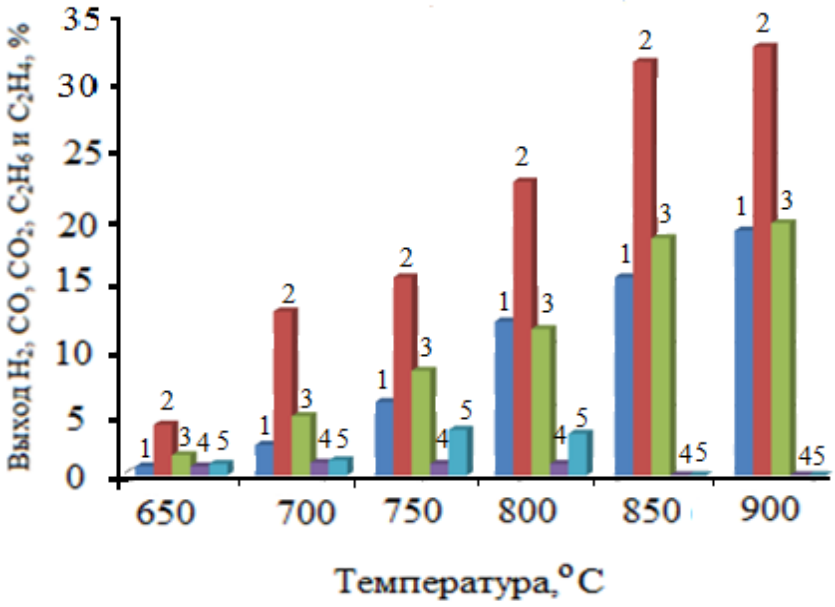


Рисунок 73 – Электронно-микроскопические изображения 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi катализатора

На рисунке 73 а, снятом при большом увеличении, показано скопление частиц, размеры которых варьируются от 5 - 10 нм до 50 нм и более. Микродифракционная картина представлена симметричными и отдельными рефлексами и может быть отнесена к смеси фаз: α-KO_2 (JCPDS, 8-351), ε-MnO_2 (JCPDS, 12-141), $KAlO_2$ (JCPDS, 2-897), $Mn_5Al_4Si_5O_{21}\cdot 3H_2O$ (JCPDS, 18-1286) и возможно, $MnAl_2O_4$ Galaxite (JCPDS, 29-880), $K_2Si_4O_9$ (JCPDS, 26-1463), $Al_2Mn_4O_8$ (JCPDS, 16-205). На рисунке 73 б, снятом при большом увеличении, показано небольшое скопление из мелких плотных частиц размером 4-5 нм. Микродифракционная картина представлена небольшим набором слабых диффузных колец и может быть отнесена к смеси фаз α-Mn_2O_3 (JCPDS, 24-508) и K_2O_2 (JCPDS, 32-827). Крупные полупрозрачные и плотные частицы, размеры которых варьируют от 50 - 100 нм до 200 нм и более показаны на рисунке 73 в. Микродифракционная картина представлена небольшим набором рефлексов и может быть отнесена к смеси фаз: α-K_2SiO_3 (JCPDS, 31-1076), $Mn_5(SiO_4)_2(OH)_2$ Allghanyite (JCPDS, 22-726), β-MnO_2 Pyrolusite (JCPDS, 24-735), ϵ-MnO_2 Akhtanslite (JCPDS, 30-820) и возможно $K_{0.47}Mn_{0.94}O_2$ (JCPDS, 30-950).

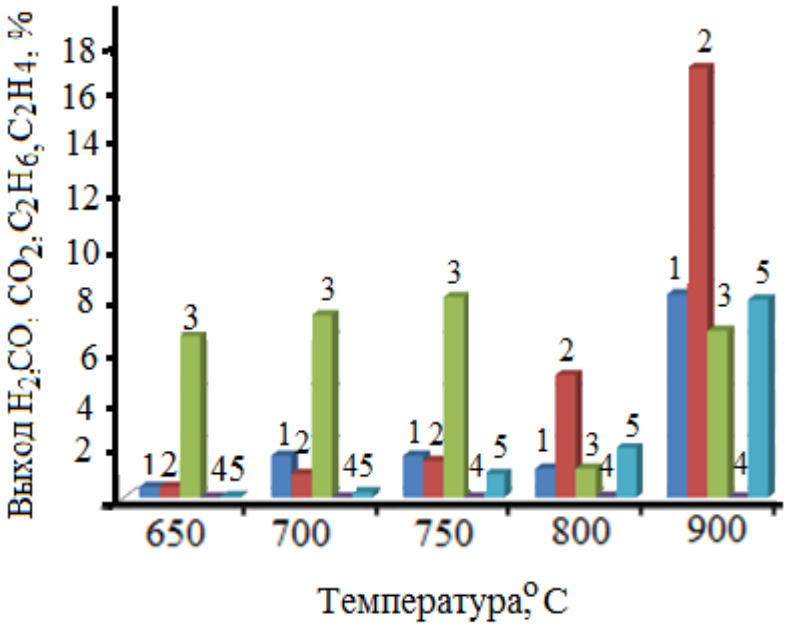
Активная фаза 1,5% K - 3,5% Mn была нанесена на AlSi + 50% мочевину с последующим приготовлением катализатора методом горения в растворе в окислительном превращении смеси 66% CH_4 + 34% O2 при соотношении CH_4 : O_2 = 2 : 1 без разбавления реакционной смеси инертным газом аргоном и объемной скорости 6500 $ч^{-1}$. На рисунке 74 показано влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi + 50% мочевина катализаторе.



1 - H_2, 2 - CO, 3- CO_2, 4 - C_2H_6, 5 - C_2H_4.

Рисунок 74 - Влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 1,5% K - 3,5% Mn/AlSi +50% мочевина катализаторе

Как видно из рисунка 74, с повышением температуры реакции от 650 до 900^0C выход продуктов реакции увеличивается. В данном случае, также основными продуктами реакции являются H_2, CO и CO_2, выходы которых повышаются с увеличением температуры реакции. Выход олефинов также не превышает 5% при всех температурах. Далее юыла исследована активность трехкомпонентного 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин катализатора, рисунок 75.

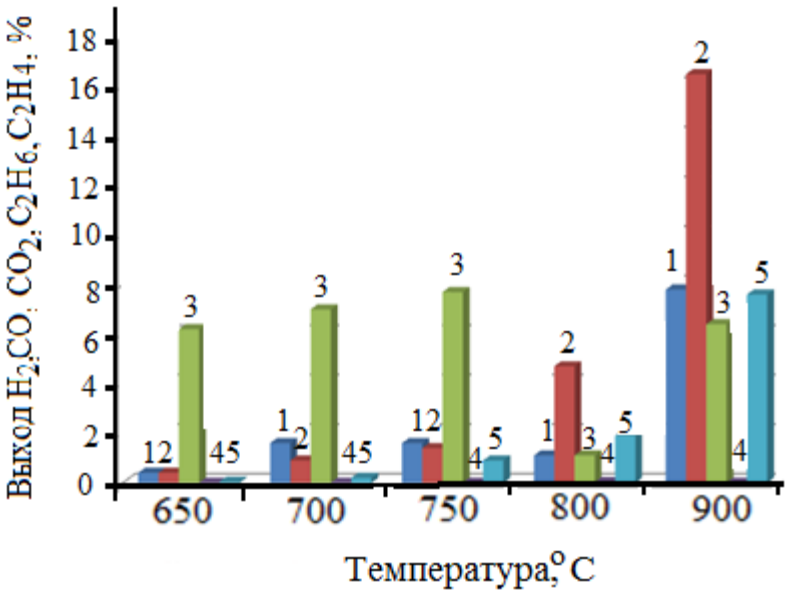


1 - H_2, 2 - CO, 3- CO_2, 4 - C_2H_6, 5 - C_2H_4.

Рисунок 75 - Влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин катализаторе

Катализатор был приготовлен методом горения в растворе в окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar при соотношении CH_4 : O_2 = 2,5 : 1,0 и объемной скорости 3500 $ч^{-1}$. Как видно из рисунка 75, по сравнению с двухкомпонентными составами катализаторов, приготовленных разными методами, трехкомпонентный состав с добавкой ниобия показал хорошую активность в отношении образования целевых продуктов реакции – олефинов. С повышением температуры реакции от 600 до 800^0C выход олефинов увеличивается. При температуре 800^0C выход олефинов проходит через максимум и снова понижается при повышении температуры до 900^0C. Выходы H_2, CO и CO_2 незначительно изменяются с увеличением температуры и варьируются в пределах 2 - 3%.Таким образом, оптимальной температурой для образования олефинов является 800^0C, при которой суммарный выход олефинов составляет 17,6%.

Далее проведено исследование по нанесению активной фазы 10% K - 30% Mn - 10% Nbкатализатора на керамический блок (рисунок76).

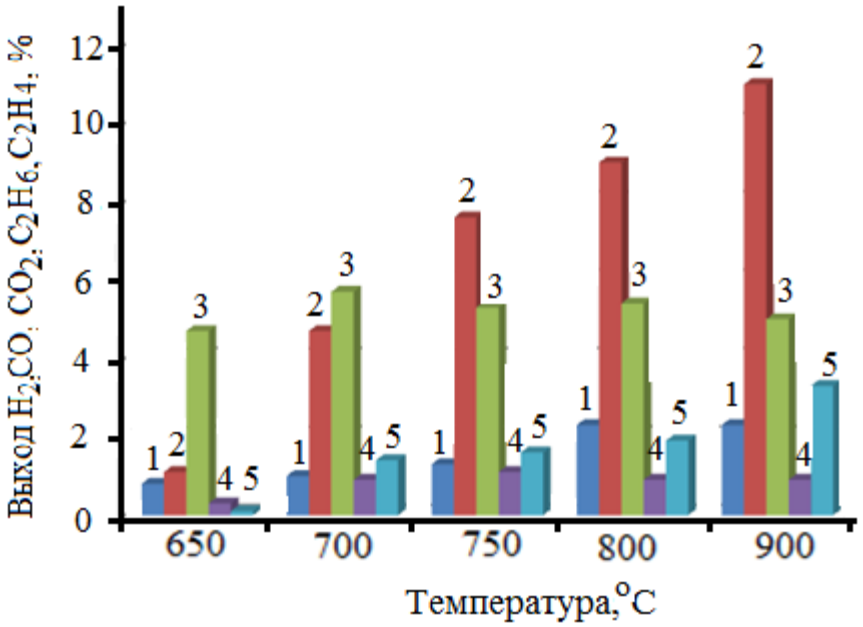


1 - H_2, 2 - CO, 3- CO_2, 4 - C_2H_6, 5 - C_2H_4.

Рисунок 76 - Влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 10% K - 30% Mn - 10% Nb/керамический блок

Активность данного состава катализатора, приготовленного методом СВС в растворе, изучена в окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar при соотношении CH_4 : O_2 = 2 : 1,5 и объемной скорости 6500 $ч^{-1}$. В данных условиях катализатор оказался менее активным в отношении образовния как олефинов, так и H_2. С повышением температуры увеличивается только выход CO.

Также нами проведена исследовательская работа с изменением процентного содержания элементов, входящих в состав катализатора. Так, был разработан 2,5% K - 7,5% Mn - 2,5% Nb/ZSM-5 + Al_2O_3 катализатор, приготовленный методом пропитки по влагоемкости. На рисунке 77 показано влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 2,5% K - 7,5% Mn - 2,5% Nb/ZSM-5 + Al_2O_3катализатора. Активность катализатора была исследована при окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar при соотношении CH_4 : O_2 = 2 : 1,5 и объемной скорости 6500 $ч^{-1}$ (рисунок 76). Однако, ожидаемых улучшений показателей выхода целевых продуктов реакций не последовало. Основным продуктом реакции является CO. Наблюдается образование олефинов, но выход не превышает 2 - 3%. Таким образом, были проведены исследования активности разработанных двух- и трехкомпонентных каталитических систем, приготовленных методами пропитки и горения в растворе в реакции окислительного превращения метана природного газа.



1 - H_2, 2 - CO, 3- CO_2, 4 - C_2H_6, 5 - C_2H_4.

Рисунок 77 - Влияние температуры реакции на выход продуктов окислительного превращения метана на 2,5% K - 7,5% Mn - 2,5% Nb/ZSM-5 + Al_2O_3 катализаторе

Установлено, что среди изученных составов наиболее активным по образованию целевых продуктов (олефинов) является 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин катализатор, приготовленный методом горения в растворе. Определено, что при окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar и соотношении CH_4 : O_2 = 2,5 : 1,0 и объемной скорости 3500 $ч^{-1}$ оптимальной температурой для образования 3,3% C_2H_6 и 14,3% C_2H_4 является T = 800^0C, при которой суммарный выход олефинов составляет 17,6% [125,126].

Из приведенных результатов следует, что оптимизировать процесс окислительного превращения метана возможно подбором технологических параметров реакции и совершенствованием состава нанесенных катализаторов. Таким образом, синтез горением растворов может служить новым методом для разработки композитных материалов применяемых в катализе, а также может применятся и в других областях науки и технологий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе анализа литературных и экспериментальных данных сделаны следующие выводы:

1. Разработаны новые композиционные материалы для получения активных, эффективных и термостабильных катализаторов, приготовленных современным методом растворного горения для получения синтез-газа и этилена из метана.

2. В результате исследования катализаторов на основе $Co(NO_3)_2$ - $Mg(NO_3)_2$ - H_3BO_3 - мочевина/глицин системы и всестороннего исследования их физико-химических свойств было установлено, что образование CoB_2O_4, вероятно, происходит при замещении B^{3+} (ионный радиус 0,23 Å) ионами Co^{2+} (ионный радиус 0,72 Å), что приводит к увеличению параметров кристаллической решетки шпинели. Формирование шпинели $CoMg_3O_4$ идет путем замещения катионов магния катионами кобальта.

3. Установлено присутствие в катализаторах простых и смешанных оксидов, алюминатов металлов и структур шпинельного типа, присутствие которых способствует активной работе катализаторов окислительного превращения метана. В случае добавления мочевины в состав катализаторов более высока концентрация катионов кобальта в решетке шпинели. В этом случае образуется Co_3MgO_4, а в случае глицина в большей степени образуется $CoMg_3O_4$.

4. Показано, что при объемных скоростях от 1500 до 2500 $ч^{-1}$ возможно получение наиболее высоких показателей по выходу и селективности по целевым продуктам. На составах с наиболее высокими содержаниями Ni получены наивысшие результаты по синтез-газу. Тем не менее, при 25%-ном содержании Ni в составе катализатора селективности по целевым продуктам достаточно высоки и соотношение H_2/CO наиболее оптимально по сравнению с остальными составами образцов.

5. Впервые установлены оптимальные соотношения Ni и Cr, Co и Mg, равные 5 : 1 и 3 : 2, обеспечивающие при определенных технологических режимах 98% превращение метана в синтез-газ с селективностью по H_2 - 92% и по CO - 99%.

6. Впервые установлена стабильность Ni – Cr – Mg - Al систем, синтезированных методом горения в растворе. Установлено, что катализатор не снижает своей активности в течение 72 ч.

7. Установлено, что среди изученных составов наиболее активным по образованию целевых продуктов (олефинов) является 10% K - 30% Mn - 10% Nb/50% глицин катализатор, приготовленный методом горения в растворе. Определено, что при окислительном превращении смеси 41,8% CH_4 + 16,2% O_2 + 42% Ar и соотношении CH_4 : O_2 = 2,5 : 1,0 при объемной скорости 3500 $ч^{-1}$ оптимальной температурой для образования 3,3% C_2H_6 и 14,3% C_2H_4 является T = 800^0C, при которой суммарный выход олефинов составляет 17,6%.

8. Установлено, что приготовление катализатора методом пропитки уступает методу синтеза горения растворов, в котором получены более высокие значения

конверсии сырья и выхода H_2. Анализ результатов позволяет заключить, что оптимизировать процесс окислительного превращения метана возможно подбором технологических параметров реакции и совершенствованием состава и метода приготовления катализаторов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М. Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций: Открытия СССР. Диплом №287. Приоритет от 5.05.1967, Бюлл. №32. - 1984. - 3 с.

2Мержанов А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса - Черноголовка: Территория. - 2003. - 368 с.

3 Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение–1, 2007. – 471 с.

4Crider J.F. Self-Propagating High Temperature Synthesis - A Soviet Method for Producing Ceramic Materials //Proc. of the 6th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings. - 1982. - Vol. 3. - P. 519-528.

5 Thiagarajan S., Sanmugam A., Vikraman D. Facile methodology of sol-gel synthesis for metal oxide nanostructures. Recent Applications in Sol-Gel Synthesis. Usha Chandra. Intech Open. 2017. – P. 1-15.

6 Chen C-W., Riman R.E., TenHuisen K.S., Brown K. Mechanochemical-Hydrothermal Synthesis of Hydroxyapatite from Nonionic Surfactant Emulsion Precursors // Journal of Crystal Growth. – 2004. - Vol. 270, № 3-4. - P. 615-623.

7 Kingsley J.J., Patil K.C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle α-alumina and related oxide materials // Materials Letters. – 1988. - Vol. 6. – P. 427–432.

8 Rogachev A.S., V. Shugaev A., Kachelmyer C.R., Varma A. Mechanisms of structure formation during combustion synthesis of materials // Chemical Enginering Science - 1994. - Vol. 49, № 248. - P. 494-495.

9Рогачев А.С., Мукасьян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. – М. :Физматлит, 2012 . – 400 с.

10Manukyan K.V. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2017. P. 347-348.

11Xanthopoulou G., Thoda O., Roslyakov S., Steinman A., Kovalev D., Levashov E., Chroneos A. Solution combustion synthesis of nano-catalysts witha hierarchicalstructure // Journal of Catalysis. - 2018. - Vol. 364. – P. 112–124.

12 Odawara O., Fujita T., Gubarevich A. V., Wada H. Thermite-Related Technologies for Use in Extreme Geothermal Environments //International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - 2018. – Vol. 27, № 4. – P. 228–235.

13Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2002. – Vol. 6, № 6. – P. 507–512.

14 Gladoun – Xanthopoulou G. Self –Propaganting High-Temperature Synthesis of Catalysts and Supports // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. – 1994. – Vol. 3, № 1. - P 51-58.

15 Deganello F., Tyagi A.K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials // Progress in crystal growth and characterization of materials. - 2018. – Vol. 64, № 2. – P. 23–61.

16 Specchia S., Ercolino G., Karimi S., Italiano C., Vita A. Solution combustion synthesis for preparation of structured catalysts: A mini-review on process intensification for energy applications and pollution control // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. - 2017. – Vol. 26, № 3. – P. 166–186.

17 Manukyan K.V., Cross A., Roslyakov S., Rouvimov S., Rogachev A.S., Wolf E.E., Mukasyan A.S. Solution combustion synthesis of nano-crystalline metallic materials: mechanistic studies // The Journal of Physical Chemistry C – 2013. - Vol. 117, № 46. – P. 24417–24427.

18 Specchia S., Galletti C., Specchia V. Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications // Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts: 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, - 2010, P- 59-66.

19 Gonzalez-Cortes S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) // Applide Catalysis, A: General. - 2013. – Vol. 452. – P. 117–131

20 Mukasyan A. S., White J.D.E. Combustion joining of refractory materials // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. - 2007. - Vol. 16, № 3. – P. 154–168.

21 Aruna S.T., Mukasyan A.S. Combustion synthesis and nanomaterials // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2008. – Vol. 12, № 3-4. – P. 44–50.

22 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.

23 Wen W., Wu J.-M. Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability // Royal Society of Chemistry Advances. - 2014. – Vol. 4, № 101. – P. 58090–58100.

24 Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Aruna S.T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems // Advanced Powder Technology. - 2015. – Vol. 26, № 3. – P. 954–976.

25 Patil K.C., Aruna S.T., Mimani T. Combustion synthesis: an update // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2002. – Vol. 6, № 6. – P. 507–512.

26 Mukasyan A.S., Dinka P. Novel approaches to solution-combustion synthesis of nanomaterials // International journal of self-propagating high-temperature synthesis. - 2007. – Vol. 16, № 1. – P. 23–35.

27 Patil K.C., Aruna S.T., Ekambaram S. Combustion synthesis // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 1997. - Vol. 2, № 2. – P. 158–165.

28 Patil K.C., Hegde M.S., Rattan T., Aruna S.T. Chemistry of nanocrystalline oxide materials combustion synthesis properties and applications. - Singapore: World Scientific, 2008. - 362 p.

29 Deganello F. Nanomaterials for environmental and energy applications prepared by solution combustion based-methodologies: Role of the fuel // Materials Today: Proceedings. - 2017. – Vol. 4, № 4. – P. 5507–5516.

30 Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Grigorov I.G. Solution combustion synthesis of α-Al_2O_3 using urea // Ceramics International. - 2013. – Vol. 39, № 2. – P. 1379–1384.

31 Sharma A., Modi O.P., Gupta G.K. Combustion synthesis of nanocrystalline Al_2O_3 powder using aluminium nitrate and urea as reactants - influence of reactant composition // Advances in Applied Science Research. – 2012. – Vol. 3, № 6. – P. 3819-3824.

32 Xanthopoulou G., Thoda O., Roslyakov S., Steinman A., Kovalev D., Levashov E., Chroneos A. Solution combustion synthesis of nano-catalysts with a hierarchical structure // Journal of Catalysis. - 2018. – Vol. 364. – P. 112–124.

33 Росляков С.И., Ковалев Д.Ю., Рогачев А.С., Манукян Х., Мукасьян А.С. Горение растворов: динамика фазообразования при синтезе высокопористого никеля // Доклады академии наук. - 2013. - Т. 449, №3. - С. 313-316.

34 Новиков В.А., Фирсова И.А. Влияние содержания восстановителя в реакции растворного синтеза горением на параметры горения и свойства получаемых продуктов // Современные материалы, техника и технологии. – 2017. Т. 6,№ 14. - С. 93-99.

35 Жадяев А.А., Майдан Д.А. Исследование структуры получаемого порошка методом Р-СВС при варьировании содержания горючего в исходной смеси // Современные матариалы, техника и технологии. – 2017. – Т. 14, № 6. – С. 14-20.

36 Meng F.C., Tian Z.Q., Zhang F., Tian C.C., Huang W.J. Combustion synthesis of nanocrystalline Al_2O_3 powders using urea as fuel: influence of different combustion aids // Key Engineering Materials. - 2010. – Vol. 434-435. – P. 868–871.

37 Hadke S., Kalimila M.T., Rathkanthiwar S., Gour S., Sonkusare R., Ballal A. Role of fuel and fuel-to-oxidizer ratio in combustion synthesis of nano-crystalline nickel oxide powders // Ceramics International. - 2015. - Vol. 41, № 10. – P. 14949–14957.

38 Mimani T., Patil K.C. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composites // Materials physics mechanics. – 2001. – Vol. 4. – P. 134-137.

39 Курмашев П.Б., Баннов А.Г., Дюкова К.Д. Приготовление катализаторов синтеза нановолокнистого углерода методом «горения растворов» // Химическая промышленность сегодня. - 2014. - № 8. - С. 6-16.

40 Писаренко Е.В., Белянина С.В. Исследование кинетики реакции паровой конверсии метана // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. - Т.21, № 1(69). - С. 17-20.

41 Roy P.S, Raju A.S.K., Kim K. Influence of S/C ratio and temperature on steam reforming of model biogas over a metal-foam-coated Pd–Rh/($CeZrO_2$–Al_2O_3) catalyst // Fuel. – 2015. - Vol. 139. – P. 314–20.

42 Ricca A, Palma V, Martino M, Meloni E. Innovative catalyst design for methane steam reforming intensification // Fuel. – 2017. – Vol. 198. – P. 175-182.

43 Lou Y., Steib M., Zhang Q., Tiefenbacher K., Horváth A., Jentys A., Liu Y., Lercher J.A. Design of stable Ni/ZrO_2 catalysts for dry reforming of methane // Journal of Catalysis. – 2017. – Vol. 356. – P. 147-156.

44 Zhao B., Yan B., Yao S., Xie Z., Wu Q., Ran R., Weng D., Zhang C., Chen J.G. $LaFe_{0.9}Ni_{0.1}O_3$ perovskite catalyst with enhanced activity and coke-resistance for dry reforming of ethane // Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 358. – P. 168-178.

45 Lu Y., Guo D., Ruan Y., Zhao Y., Wang S., Ma X. Facile one-pot synthesis of Ni@HSS as a novel yolk-shell structure catalyst for dry reforming of methane // Journal of CO_2 Utilization.– 2018. – Vol. 24. – P. 190-199.

46 Egawa C. Methane dry reforming reaction on Ru(001) surfaces // Journal of Catalysis. – 2018. – Vol. 358. – P. 35-42

47 Xin J., Cui H., Cheng Z., Zhou Z. Bimetallic Ni-Co/SBA-15 catalysts prepared by urea co-precipitation for dry reforming of methane // Applied Catalysis A: General.– 2018. – Vol. 554. – P. 95-104.

48 Hassan H.E., Kaydouh M.N., Geagea H., Zein H.E., Jabbour K., Casale S., Zakhem H.E., Massiani P. Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15 // Applied Catalysis A: General. – 2016. – Vol. 520. – P. 114-121.

49 San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M.J., Román-Martínez M.C. Ni, Co and bimetallic Ni-Co catalysts for the dry reforming of methane // Applied Catalysis A: General. – 2009. – Vol. 371, № 1-2. – P. 54-59.

50 Lovell E.C., Horlyck J., Scott J., Amal R. Flame spray pyrolysis-designed silica/ceria-zirconia supports for the carbon dioxide reforming of methane // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Vol. 546. – P. 47-57.

51 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.

52 Galanov S.I., Sidorova O.I. Effect of a precursor on the phase composition and particle size of the active component of Ni-ZrO_2 catalytic systems for the oxidation of methane into syngas // Russian Journal of Physical Chemistry A.– 2014. - Vol. 88, № 10. – P. 1629-1636.

53 Li M., Van Veen A.C. Coupled reforming of methane to syngas ($2H_2$-CO) over Mg-Al oxide supported Ni catalyst // Applied Catalysis A: General.– 2018. – Vol. 550. – P. 176-183.

54 Sarkar B., Tiwari R., Singha R.K., Suman Sh., Ghosh Sh., Acharyya Sh.Sh., Mantri K., Konathala L.N.S., Pendem Ch., Bal R. Reforming of methane with CO_2 over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5 // Catalysis today – 2012. – Vol. 198, № 1. – P. 209-214.

55 Liu R., Yang M., Huang C., Weng W., Wan H. Partial oxidation of methane to syngas over mesoporous Co-Al_2O_3 catalysts // Chinese Journal of Catalysis. – 2013. – Vol. 34, № 1. – P. 146-151

56 Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A.,Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium–calcium cobaltate-based catalyst // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Vol. 489. – P. 140-146.

57 Singha R.K., Shukla A., Yadav A., Konathala L.N.S., Bal R. Effect of metal-support interaction on activity and stability of Ni-CeO_2 catalyst for partial oxidation of methane // Applied Catalysis B: Environmental.– 2017. – Vol. 202. - P. 473-488.

58 Pantaleo G., La Parola V., Deganello F., Singha R.K., Bal R., Venezia A.M. Ni/CeO_2 catalysts for methane partial oxidation: Synthesis driven structural and catalytic effects // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 189. – P. 233-241.

59 Peymani M., Alavi S.M., Rezaei M. Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO_2 catalysts for syngas production by partial oxidation of methane // International Journal Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41, № 15. – P. 6316-6325.

60 Kerzhentsev M.A., Matus E.V., Rundau I.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R. Development of a Ni–Pd/$CeZrO_2$/Al_2O_3 catalyst for the effective conversion of methane into hydrogen-containing gas // Kinetics and Catalysis. – 2017. – Vol. 58, № 5. – P. 601-609.

61 Walker D.M., Pettit S.L., Wolan J.T., Kuhn J.N. Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O_2 catalysts // Applied Catalysis A: General.– 2012. – Vol. 445-446. – P. 61-68.

62 Ferreria A.P., Zanchet D., Araujo J.C.S., Liberatori J.W.C., Souza-Aguiar E.F., Noronha F.B., Buenoa J.M.C. The effects of CeO_2 on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming, as addressed by in situ temperature resolved XAFS and TEM analysis // Journal of catalysis. – 2009. – Vol. 263, № 2. – P. 335-344.

63 Divya D., Gopinath L.R., Merlin Christy P.A. Review on current aspects and diverse prospects for enhancing biogas production in sustainable means // Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2015. – Vol. 42. – P. 690–699.

64 Rathod V., Bhale P.V. Experimental investigation on biogas reforming for syngas production over an alumina based nickel catalyst // Energy Procedia. - 2014. – Vol. 54. – P.236–245.

65 Horn R., Schlögl R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis // Catalysis Letter. - 2014. – Vol. 145, № 1. – P. 23–39.

66 Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. - 2006. – Vol. 31, № 5. – P. 555–561.

67 Benrabaa R., Barama A., Boukhlouf H., Guerrero-Caballero J., Rubbens A., Bordes-Richard E., Vannier R.-N. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over $NiAl_2O_4$ catalyst // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. – Vol. 42, № 18. – P. 12989–12996.

68 Son I.H., Lee S.J., Song I.Y., Jeon W.S., Jung I., Yun D.J., Roh H.-S. Study on coke formation over Ni/γ-Al_2O_3, Co-Ni/γ-Al_2O_3, and Mg-Co-Ni/γ-Al_2O_3 catalysts for carbon dioxide reforming of methane // Fuel - 2014. – Vol. 136. – P. 194–200.

69 Rouibah K., Barama A., Benrabaa R., Guerrero-Caballero J., Kane T., Vannier R.-N., Löfberg A. Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. – Vol. 42, № 50. – P. 29725–29734.

70 Bui Q.T.P., Kim Y., Yoon S.P., Han J., Ham H.C., Nam S.W., Yoon C.W. Steam reforming of simulated biogas over plate NiCr catalysts: Influence of pre-oxidation on catalytic activity // Applied Catalysis B: Environmental.- 2015. – Vol. 166-167. – P. 335–344.

71 Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. – Vol. 36, № 17. – P. 10635–10647.

72 Avci A.K, Onsan I.Z., Trimm D.L. On-board fuel conversion for hydrogen fuel cells: comparison of different fuels by computer simulations //Applied Catalysis A: General. – 2001. – Vol. 216, № 1-2. – P. 243-256.

73 Boukha Z., Gil-Calvo M., Rivas B., Gonzalez-Velasco J.R., Gutierrez-Ortiz J.I., Lopez-Fonseca R. Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: On the role of the speciation of the Rh particles // Applied Catalysis A: General. – 2018. – Vol. 556. – P. 191-203.

74 Rabe S., Nachtegaal M., Vogel F. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over a ruthenium catalyst: the role of the oxidation state // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9, № 12. – P. 1461–1468.

75 Khajenoori M., Rezaei M., Nematollahi B. Preparation of noble metal nanocatalysts and their applications in catalytic partial oxidation of methane // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2013. - Vol. 19, № 3. – P. 981-986.

76 Дедов А.Г., Локтев А.С., Иванов В.К., Быков М.А., Мухин И.Е., Лиджиев М.М., Рогалева Е.В., Моисеев И.И. Селективное окисление метана в синтез–газ: катализаторы на основе кобальта и никеля // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 461, № 4. – С. 426–432.

77 MoralA., ReyeroI.,LlorcaJ., BimbelaF., Gandia L.M. Partial oxidation of methane to syngas using Co/Mg and Co/Mg-Al oxide supported catalysts //Catalysis today – 2019. – Vol. 333. – P. 259-267.

78 XiaoT., HanifA., Andrew P.E.York,Malcolm GreenL.H. Methane partial oxidation to synthesis gas over bimetallic cobalt/tungsten carbide catalysts and integration with a Mn substituted hexaaluminate combustion catalyst // Catalysis today. - 2009. – Vol. 147, № 3-4. – P. 196-202.

79 Галанов С.И., Сидорова О.И., Жердева А.В., Голещихина А.А. Никель-содержащие системы в реакции парциального окисления углеводородов // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. - 2014. - Т. 325, № 3. - С. 114-121.

80 Галанов С.И., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ // Вестник Томского Государственного университета. - 2012. - № 364. - С. 230 - 233.

81 Kirillov V.A., Fedorova Z.A., Danilova M.M., Zaikovskii V.I., Kuzin N.A., Kuzmin V.A. Porous nickel based catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas // Appl. Catal., A - 2011. – Vol. 401, № 1-2. – P. 170–175.

82 Lopez-Fonseca R., Jimenez-Gonzalez C., de Rivas B., Gutierrez-Ortiz J.I. Partial oxidation of methane to syngas on bulk $NiAl_2O_4$ catalyst. Comparison with alumina supported nickel, platinum and rhodium catalysts // Applied Catalysis A: General.- 2012. – Vol. 437-438. – P. 53–62

83 Ozdemir H., Oksuzomer M.A.F., Gurkaynak M.A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: effect of support basicity on H_2/CO ratio and carbon deposition // International journal of hydrogen energy. - 2010. - Vol. 35, № 22. – P. 12147–12160.

84 Wei Q., Gao X., Liu G., Yang R., Zhang H., Yang G., Tsubaki N. Facile one-step synthesis of mesoporous Ni-Mg-Al catalyst for syngas production using coupled methane reforming process // Fuel. - 2018. – Vol. 211. – P. 1–10.

85 He S., Wu H., Yu W., Mo L., Lou H., Zheng X. Combination of CO_2 reforming and partial oxidation of methane to produce syngas over Ni/SiO_2 and $Ni–Al_2O_3/SiO_2$ catalysts with different precursors // International journal of hydrogen energy. - 2009. – Vol. 34, № 2. – P. 839–843.

86 Chen Y., Zhou W., Shao Z., Xu N. Nickel catalyst prepared via glycine nitrate process for partial oxidation of methane to syngas // Catalysis Communications. - 2008. – Vol. 9, № 6. – P. 1418–1425

87 Silva C.R.B., da Conceiçao L., Ribeiro N.F.P., Souza M.M.V.M. Partial oxidation of methane over Ni–Co perovskite catalysts // Catalysis communications. - 2011. - Vol. 12, № 7. – P. 665–668.

88 Alvarez-Galvan C., Falcon H., Cascos V., Troncoso L., Perez-Ferreras S., Capel-Sanchez M., Fierro J.L.G. Cermets $Ni/(Ce_{0.9}Ln_{0.1}O_{1.95})$ (Ln=Gd, La, Nd and Sm) prepared by solution combustion method as catalysts for hydrogen production by partial

oxidation of methane // International journal of hydrogen energy. - 2018. – Vol. 43, No 35. – P. 16834–16845.

89 Karakaya C., Zhu H., Loebick C., Weissman J.G., Kee R.J. A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$ catalyst for non-isothermal conditions // Catalysis today. - 2018. – Vol. 312. – P. 10–22.

90 Ghose R., Hwang H.T., Varma A. Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method // Applied Catalysis A: General.- 2013. – Vol. 452. – P. 147–154.

91 Liu K., Zhao J., Zhu D., Meng F., Kong F., Tang Y. Oxidative coupling of methane in solid oxide fuel cell tubular membrane reactor with high ethylene yield // Catalysis Communications. - 2017. – Vol. 96. – P. 23–27.

92 Jodaian V., Mirzaei M. Ce–promoted Na_2WO_4/TiO_2 catalysts for the oxidative coupling of methane // Inorganic Chemistry Communications. - 2019. – Vol. 100. - P. 97-100.

93 Novikov V., Xanthopoulou G., Knysh Y., Amosov A.P. Solution combustion synthesis of nanoscale Cu-Cr-O spinels: Mechanism, properties and catalytic activity in CO oxidation //Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, № 15. – P. 11733-11742.

94 MarinouA., Xanthopoulou G., Vekinis G., Lekatou A., Vardavoulias M. Synthesis and heat treatment of sprayed high temperature NiAl–Ni_3Al coatings by in flight combustion synthesis (CAFSY).International Journal of Self_Propagating High_Temperature Synthesis. – 2015. – Vol. 24, № 4. – P. 192–202.

95 Varma A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S.,Manukyan Kh.V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // Chemical Reviews. – 2016. – Vol. 116, № 23. – P. 14493-14586.

96 González-Cortés S.L., Imbert F.E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts prepared by solution combustion synthesis (SCS) //Applied Catalysis A: General. – 2013. – Vol. 452. – P. 117-131.

97 Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Karanasios K., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Kaumenova G. New composite materials prepared by solution combustion synthesis for catalytic reforming of methane // Chemical Engineering Transactions – 2017. - Vol. 61. – P. 1921-1926.

98 Deshpande K., Mukasyan A., Varma A. Direct synthesis of iron oxide nanopowders by the combustion approach: reaction mechanism and properties // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16, № 24. – P. 4896–4904.

99 Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. – Москва: Мир, 1972. – 299 с.

100 Пилянкевич А.Н. Просвечивающая электронная микроскопия. – Киев.: Наукова думка, 1975. – 219 с.

101 Tungatarova S., Baizhumanova T., Zheksenbaeva Z., Zhumabek M., Kaumenova G., Aubakirov Y., Begimova G. Nanosized Composite Pt-Ru Catalysts for

Production of Modern Modified Fuels // Chemical Engineering Technology - 2019 - Vol. 42, № 4. P. 918-924.

102 Amantaiuly K., Tungatarova S.A., Kaumenova G.N., Zhumabek M. Partial oxidation of methane to synthesis gas in the presence of Mg-Mn-Co-Al catalysts // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. - 2017. - Vol. 4,№ 424.- P. 13-18.

103 Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Baizhumanova T.S., Zhumabek M., Kaumenova G.N., Amrenova N.A., Salimanova A.K., Raiyssov A. Dry reforming and oxidative conversion of methane to synthesis gas in the presence of Ni-Co-Mg-Ce catalysts // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. SeriesChemistryandTechnology. - 2018. - Vol. 3, № 429. - P. 13-19.

104 Кауменова Г.Н., Амантайулы К, Тунгатарова С.А., Жумабек М. Влияние паров воды на селективное окисление метана в синтез-газ //III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов». – Новосибирск, 2017. С. 305-306.

105 Кауменова Г.Н., Амантайұлы Қ. Каталитический риформинг метана в углеводороды и синтез-газ. «Фараби Әлемі – 2017. – Алматы, 2017. -288с.

106 Hiblot H., Ziegler-Devin I., Fournet R., Glaude P.A. Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification // International journal of hydrogen energy. – 2016. – Vol. 41, № 41. – P. 18329-18338.

107 Angeli S.D., Turchetti L., Monteleone G., Lemonidou A.A. Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature // Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Vol. 181. – P. 34–46.

108 Kho E.T., Scott J., Amal R. Ni/TiO_2 for low temperature steam reforming of methane // Chemical Engineering Science. - 2016. – Vol. 140. – P. 161–170.

109 Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Parkhomenko K.V., Roger A.C., Shlyakhtin O.A., Mazo G.N., Moiseev I.I. High-selectivity partial oxidation of methane into synthesis gas: the role of the red-ox transformations of rare earth-alkali earth cobaltate-based catalyst components // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. 148. – P. 128–137.

110 Palcheva R., Olsbyea U., Palcut M., Rauwel P., Tyuliev G., Velinov N., Fjellvag H.H. Rh promoted $La_{0.75}Sr_{0.25}(Fe_{0.8}Co_{0.2})_{1-x}$ Ga_xO_3-perovskite catalysts: Characterization and catalytic performance for methane partial oxidation to synthesis gas // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 357, P. A. – P. 45-54.

111 Rogatis L.D., Mortini T., Cognigni A., Olivi L., Fornasiero P. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts // Catalysis today – 2009. – Vol. 145, № 1-2. – P. 176-185

112 Makarshin L.L., SadykovV.A., AndreevD.V.,Gribovskii A.G., Privezentsev V.V.,Parmon V.N. Syngas production by partial oxidation of methane in a microchannel reactor over a Ni–$Pt/La_{0.2}Zr_{0.4}Ce_{0.4}O_x$catalyst // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 131. – P. 21-28.

113 Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A., Mazo G.N., Shlyakhtin O.A., Parkhomenko K.V., Kiennemann A.A., Roger A.C., Ishmurzin A.V., Moiseev I.I. Partial oxidation of methane to produce syngas over a neodymium–calcium cobaltate-based catalyst // Applied Catalysis A: General.– 2015. – Vol. 489. – P. 140–146.

114 Peymani M., Alavi S.M., Rezaei M. Preparation of highly active and stable nanostructured Ni/CeO_2 catalysts for syngas production by partial oxidation of methane // International journal of hydrogen energy – 2016. – Vol. 41, № 15. – P. 6316-6325.

115 Кауменова Г.Н., Жумабек М.,Амренова Н.А., Тунгатарова С.А. Каталитический риформинг метана в синтез-газ на никелевых катализаторах // Химическая технология функциональных материалов: матер. 4 Межд. Рос.-Каз. науч-практ. конф. – Алматы, 2018. – С. 141-142.

116 Tungatarova S.A., Xanthopoulou G., Kaumenova G.N., Zhumabek M., Baizhumanova T.S., Grigorieva V.P., Komashko L.V., Begimova G.U. Development of composite materials by combustion synthesis method for catalytic reforming of methane to synthesis gas // News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. - 2018. - Vol. 6, № 432. - P. 6-15.

117 Tungatarova S., Xanthopoulou G., Baizhumanova T., Zhumabek M., Kaumenova G., Massalimova B., Shorayeva K. Catalytic methane reforming into synthesis-gas over developed composite materials prepared by combustion synthesis // Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis. - 2019. – Vol. 126, № 2. - P. 645-661.

118 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.

119 Кауменова Г.Н., Таласбаева Н.С., Тунгатарова С.А., Байжуманова Т.С. Каталитический риформинг метана в синтез-газ на Ni-Cr-Al-Mg катализаторах // Химические технологии функциональных материалов. Матер. V Межд. Рос.-Каз. науч-практ. конф., посв. 85-летию Казахского национального университета им. аль-Фараби. Новосибирск, 2019. – С. 150-152.

120 Kopp Alves A., Bergmann C.P., Berutti F.A. Novel synthesis and characterization of nanostructured // MaterialsCombustion Synthesis. Engineering Materials.- 2013. - P.11–22.

121 Tungatarova S. A., Xanthopoulouc G., Kaumenova G. N., Baizhumanova T. S.. Ni-Cr-Al-Mg catalysts prepared by solution combustion synthesi for catalytic reforming of methane into synthesis gas // XV International symposium on self-propagating high-temperature synthesis. M., 2019. – P 486-488.

122 Kaumenova G.N., Zhumabek M., Begimova G.U., Zheksenbaeva Z.T.,Tungatarova S.A., Baizhumanova T.S. Catalytic oxidation of methane into syngas on nickel catalysts // 8th Asia Pacific Congress on Catalysis APCAT-8, Bangkok, August 4-7, 2019 / Bangkok, 2019. – P-EF-004.

123 Zhumabek M., Kaumenova G.N., Kassymkan K., Xanthopoulou G., Baizhumanova T.S., Tungatarova S.A., Begimova G. Oxidative dimerization of methane to C2-hydrocarbons // 5th Intern. Conf. Catalysis for Renewable Sources: Fuel, Energy, Chemicals CRS-5. – Crete, 2019. –P. 197-198.

124 Talasbayeva N., Kazhdenbek 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.

125 Baizhumanova T.S., Kaumenova G.N., Zhumabek M., Tungatarova S.A., Kassymkan K., Zheksenbaeva Z. Development new composite materials synthesis for the processing of light hydrocarbons into olefins // 14th European Congress on Catalysis EuropaCat 2019.– Aachen, 2019. Paper ID 20768.

126 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.