

УДК 544.478.1:661.961.62

И.З. Исмагилов, Е.В. Матус, В.В. Кузнецов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, N. Mota,
R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, Т.Н. Теряева, З.Р. Исмагилов

АВТОТЕРМИЧЕСКИЙ РИФОРМИГ МЕТАНА: ЧАСТЬ 1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО NiPd КАТАЛИЗАТОРА

Введение

Одной из острых проблем, стоящих перед современным обществом, является снижение антропогенной нагрузки на окружающую среду и переход к энергоэкологическому производству [1]. Однако в настоящее время основным источником энергетических ресурсов в мире и в России остается ископаемое топливо (рис. 1), темпы потребления которого неуклонно растут. В условиях сокращения запасов нефти и увеличения ее стоимости, природный газ привлекает все большее внимание как альтернативный источник сырья для нефтехимических производств. В этой связи разработка процессов эффективной конверсии метана в более ценные химические продукты является актуальной задачей [2-11].

Для решения задач, связанных как с защитой окружающей среды, так и с рациональным природопользованием, широкое применение находят каталитические процессы [1-16]. Автотермический риформинг метана (АТР CH_4) рассматривается как наиболее перспективный каталитический процесс получения синтез-газа. Ni/Al₂O₃ катализатор широко используется в процессах риформинга метана. Основным недостатком данного катализатора является относительно быстрая дезактивация вследствие

образования углеродистых отложений [17]. Кроме того, при высокой температуре проведения АТР CH_4 наблюдается спекание активного компонента. С целью преодоления указанных недостатков разрабатываются различные способы усовершенствования формулы катализатора для АТР CH_4 . Согласно [18,19], вариация характеристик носителя, метода синтеза, типа и содержания промотирующей добавки позволяет целенаправленно регулировать показатели активности и стабильности Ni-содержащих катализаторов.

Показано, что введение в оксид алюминия La₂O₃, CeO₂, или CeZrO₂ модифицирующих добавок приводит к увеличению активности и стабильности работы катализаторов риформинга метана [20-22]. Причины улучшения характеристик катализаторов различны. В частности, для La-содержащих носителей предположено [23], что активными центрами реакции являются частицы никеля, декорированные оксидом лантана, а конверсия метана протекает согласно реакциям (5-8):

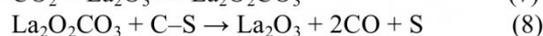
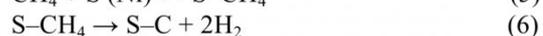
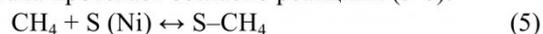


Рис. 1. Структура потребления первичных энергетических ресурсов [1].

Отмечено [24], что в условиях реакции происходит образование оксикарбоната лантана $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, взаимодействующего с углеродистыми отложениями, сформированными на поверхности Ni (S) по реакции (8), что способствует снижению скорости зауглероживания катализатора. Установлено [22], что увеличение содержания Ce в $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ носителе (от $x = 0.4$ до $x = 0.8$) приводит к увеличению скорости образования метана и снижению количества углеродистых отложений из-за стабилизации высокодисперсных частиц Ni⁰. Определено, что при вариации состава носителя (La_2O_3 , $\text{Ce}_x\text{Gd}_{1-x}\text{O}_y$, $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_y$) изменение окислительно-восстановительных и, как следствие, каталитических свойств нанесенных на оксидные носители металлов (Ni, Pt, Pd, Rh) происходит за счет изменения силы взаимодействия металл-носитель [3]. Как и при модифицировании оксида алюминия CeO_2 [20] и CeZrO_2 [25], введение La_2O_3 [26] препятствует образованию NiAl_2O_4 , что положительно влияет на выход целевых продуктов реакции.

В данной работе для разработки эффективного катализатора АТР CH_4 исследовано влияние состава носителя на физико-химические свойства биметаллического NiPd катализатора. Проведен синтез двух серий катализаторов - NiPd/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и NiPd/ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ при вариации содержания $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10-30 масс.%) и La_2O_3 (5-20 масс.%) в составе носителя.

Экспериментальная часть

Методика синтеза носителей и катализаторов

$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ носители получали методом совместной пропитки по влагоемкости ($\gamma+\delta$)- Al_2O_3 носителя (фракция 0.25-0.50 мм) водным раствором смеси солей металлов (нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) с заданной концентрацией. Полученные образцы сушили под ИК-лампой, затем прокачивали в муфельной печи при 850°C в течение 6 ч. В обозначении образцов цифры перед оксидом обозначают его массовое содержание в носителе. Например, 10 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ означает, что содержание $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ составляло 10 масс.%.

NiPd/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и NiPd/ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы получали методом совместной пропитки по влагоемкости носителя ($\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) водным раствором смеси солей металлов (нитрат Ni(NO_3)₂·6H₂O, нитрат палладия Pd(NO_3)₂) с заданной концентрацией. Полученные образцы сушили под ИК-лампой, затем прокачивали в муфельной печи при 500°C в течение 4 ч. Во всех полученных образцах расчетное содержание металлов составляло 10 масс.% Ni и 0.5 масс.% Pd.

Физико-химические методы исследования

носителей и катализаторов

Содержание металлов в исследуемых катализаторах, масс.%, определяли рентгено-спектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL с Rh-анодом рентгеновской трубки.

Текстурные характеристики (удельная поверхность ($S_{\text{БЭТ}}$), объем пор ($V_{\text{пор}}$), средний диаметр пор ($D_{\text{пор}}$)) носителей и катализаторов исследовали на автоматизированной волюмометрической установке ASAP 2400 Micromeritics путем измерения и обработки изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionmechanik, Германия) в монохроматизированном CoK_α -излучении ($\lambda = 1.59021 \text{ \AA}$). Фазовый состав определяли по дифракционным картинам, записанным в области углов $2\Theta = 10-80^\circ$ со скоростью движения счетчика $1^\circ/\text{мин}$. Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали из уширения дифракционных пиков фиксируемых фаз.

Снимки просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный элементный анализ образцов осуществляли с применением спектроскопии характеристического рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям (EDX) на спектрометре EDAX (EDAX Co.), оснащенном Si (Li) детектором с энергетическим разрешением не менее 130 эВ. Образцы для ПЭМВР препарировали на перфорированные углеродные подложки, закрепленные на медных сетках.

Эксперименты по температурно-программированному восстановлению водородом (ТПВ H_2) проводили в проточном реакторе (внутренний диаметр 4 мм). Образец (100 мг, фракция 0.25-0.50 мм) предварительно тренировали в потоке O_2 при температуре 500°C в течение 30 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры и продувкой аргоном. Затем образец нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 25 до 800°C в потоке смеси 10 об.% H_2/Ar при скорости подачи смеси $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Анализ газовой смеси осуществляли с помощью детектора по теплопроводности.

Результаты и их обсуждение

Физико-химические свойства носителей

В табл. 1 представлены текстурные характеристики и фазовый состав $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ носителей. Из данных исследования методом низкотемпературной адсорбции азота следует, что значения удельной поверхности и объема пор образцов снижаются с увеличением содержания $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ или La_2O_3 - $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ модифицирующей добавки в составе носителя (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства носителей

Носитель	Текстурные характеристики			Данные РФА	
	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм	Фазовый состав	a*, Å
Al ₂ O ₃	123	0.45	14.7	γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃	7.900
10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	96	0.42	17.7	Al ₂ O ₃ , CeZrO ₂ ^{**} , ZrO ₂	7.900
20Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	79	0.34	17.0		7.890
30Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	80	0.30	14.9		7.905
5La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	100	0.37	14.9	Al ₂ O ₃ , CeZrO ₂ ^{**} , La ₂ O ₃ (следы)	7.902
10La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	98	0.34	14.0		7.902
20La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	69	0.27	15.5		7.905

* формальный параметр ячейки оксида алюминия; ** твердый раствор на основе CeO₂

При этом средний диаметр пор увеличивается. Наблюдаемые изменения текстурных характеристик носителей при вариации их состава, по-видимому, обусловлены частичной блокировкой пор оксида алюминия при введении Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ или La₂O₃-Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

Согласно данным РФА, немодифицированный оксид алюминия представляет собой смесь γ-Al₂O₃ и δ-Al₂O₃ фаз (рис.2). Доминирующей фазой является фаза γ-Al₂O₃, содержание которой составляет ~ 80 масс.%. Поскольку линии наблюдаемых γ-Al₂O₃ и δ-Al₂O₃ фаз расположены в близких областях углов и накладываются друг на друга, для описания состояния системы оценивался формальный параметр ячейки γ-Al₂O₃ по линии 440. Параметр исходного оксида алюминия близок к γ-Al₂O₃, уменьшение параметра указывает на увеличении доли высокотемпературной формы δ-Al₂O₃, а увеличение - на взаимодействии с компонентами системы с образованием твердых растворов на основе шпинельной структуры.

Для Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ образцов на фоне дифракционной картины оксида алюминия наблюдаются пики, появление которых обусловлено образованием твердого раствора на основе CeO₂ (JCPDS 43-1002) и оксида циркония ZrO₂ (JCPDS 37-31). Интенсивность данных пиков увеличивается с увеличением содержания Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ в составе носителя (рис. 2). В случае La-содержащих образцов дополнительно наблюдаются следы фазы оксида лантана La₂O₃ (JCPDS 5-602). Следует отметить, что формальный параметр ячейки оксида алюминия для Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ и La₂O₃/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ носителей соответствует значению, полученному для немодифицированного образца Al₂O₃.

Физико-химические свойства катализаторов

В табл. 2 представлены текстурные характеристики и фазовый состав биметаллических NiPd катализаторов. Сопоставление значений текстурных характеристик носителей и катализаторов на их основе показало, что введение предшественников оксидов никеля и палладия методом пропитки и

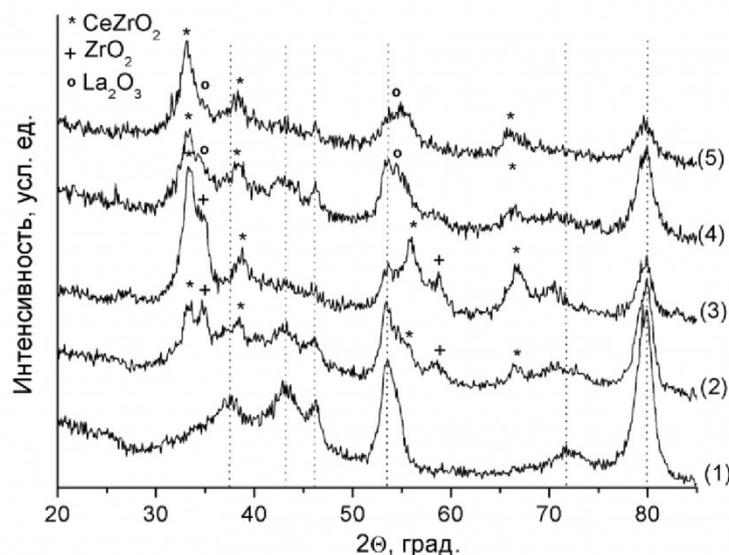


Рис. 2. Данные РФА для носителей: Al₂O₃ (1), 10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (2), 30Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (3), 5La₂O₃/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (4), 20La₂O₃/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (5). Штриховыми линиями указаны пики, относящиеся к Al₂O₃.

последующее прокаливание при 500°C приводит к уменьшению значений удельной поверхности и объема пор носителя на ~ 20% (табл. 1, 2). Приготовленные катализаторы характеризуются $S_{БЭТ} \sim 65-100 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\text{пор}} \sim 0.3 \text{ см}^3/\text{г}$, что находится в

ного параметра ячейки практически не изменяется (табл. 2). Пиков, относящихся к Pd-содержащей фазе, не наблюдается, что может свидетельствовать о её высокодисперсном состоянии. В случае NiPd/Al₂O₃ катализатора, в отличие от катализато-

Таблица 2. Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	Текстурные характеристики			Данные РФА		
	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$D_{\text{пор}}$, нм	Фазовый состав	a^* , Å	ОКР _{NiO} , нм
NiPd/Al ₂ O ₃	100	0.37	11.0	NiO-Al ₂ O ₃ **, NiO	7.929	10.5
NiPd/10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	78	0.34	16.6	Al ₂ O ₃ ,	7.900	11.0
NiPd/20Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	65	0.27	16.7	CeZrO ₂ **	7.900	12.5
NiPd/30Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	65	0.24	14.8	NiO	7.900	14.0
NiPd/5La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	88	0.29	13.3	Al ₂ O ₃ ,	7.900	8.0
NiPd/10La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	83	0.28	13.5	CeZrO ₂ **	7.905	6.5
NiPd/20La ₂ O ₃ /10Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃	71	0.22	12.3	La ₂ O ₃ (следы), NiO	7.900	6.0

* формальный параметр ячейки оксида алюминия

** твердый раствор на основе шпинельной структуры Al₂O₃

*** твердый раствор на основе CeO₂

диапазоне типичных значений текстурных характеристик, наблюдаемых для катализаторов на основе (La₂O₃)Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ носителей [27,28]. NiPd/La₂O₃/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ катализаторы по сравнению с NiPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ катализаторами характеризуются более высокими значениями удельной поверхности (табл.2).

По данным рентгенофазового анализа, для NiPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ и NiPd/La₂O₃/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ катализаторов на фоне дифракционной картины носителя наблюдаются пики, появление которых обусловлено формированием фазы NiO (JCPDS 47-1049) (рис. 3). Значение формаль-

ров на основе модифицированного оксида алюминия, при введении активного компонента в матрицу носителя происходит увеличение значения формального параметра ячейки Al₂O₃ (табл.1,2), что указывает на образование твердого раствора на основе шпинельной структуры Al₂O₃.

Размер NiO частиц, рассчитанный из данных РФА, зависит от состава носителя. Так, при увеличении содержания Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ от 10 до 30 масс.% размер NiO частиц увеличивается от 11.0 до 14.5 нм. Напротив, при увеличении содержания La₂O₃ от 5 до 20 масс.% размер NiO частиц уменьшается от 8.0 до 6.0 нм (табл. 2). Сравнение полученных

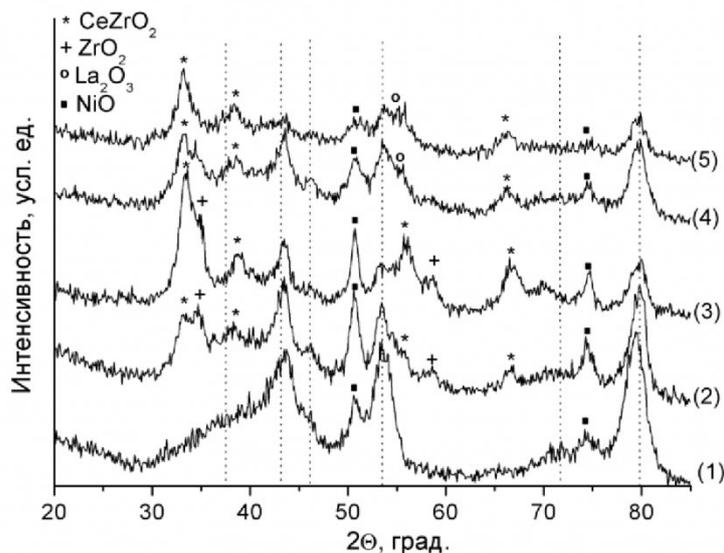


Рис. 3. Данные РФА для катализаторов: PdNi/Al₂O₃ (1), PdNi/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (2), PdNi/30Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (3), PdNi/5La₂O₃/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (4), PdNi/20La₂O₃/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ (5).

Штриховыми линиями указаны пики, относящиеся к Al₂O₃.

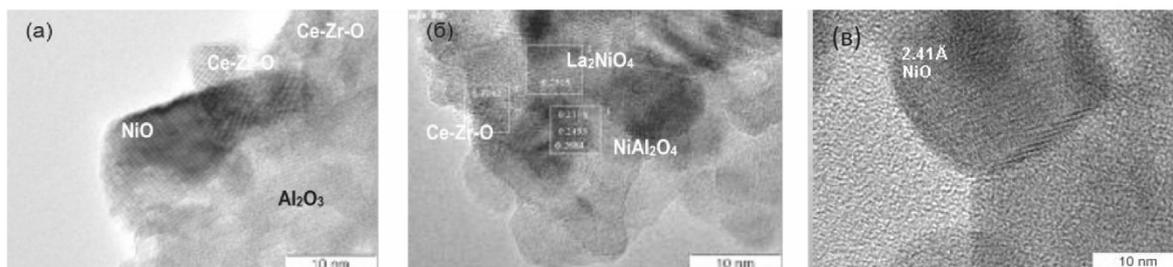


Рис. 4. Снимки ПЭМ NiPd катализаторов на основе носителей различного состава:
(а) - NiPd/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃, (б, в) - NiPd/20La₂O₃/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃.

результатов с литературными данными указывает на достижение довольно высокой дисперсности NiO частиц при достаточно высоком содержании Ni (10 масс.%) в составе катализатора. В частности, размер NiO частиц равный 8.5 нм получен для 5Ni0.5Pd/10CeO₂/Al₂O₃ [20] и 25 нм для 15Ni0.3Pd/8La₂O₃/Al₂O₃ катализаторов [26].

Для более детального исследования структуры полученных катализаторов были проведены исследования методом ПЭМВР. На рис. 4 представлены типичные снимки ПЭМ NiPd катализаторов на основе носителей различного состава. Видно, что в случае NiPd/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ катализатора на поверхности оксида алюминия находятся хорошо окристаллизованные частицы твердого раствора CeZrO₂ размером ~10 нм и частицы NiO размером 10-15 нм (рис. 4а), что хорошо согласуется с данными РФА (табл. 2). В случае La-содержащих образцов, помимо отмеченных выше фаз, наблюдается образование La-Ni-O и Al-Ni-O фаз с размером частиц до 10 нм (рис. 4б, в). Для всех исследуемых катализаторов не отмечено образование PdO частиц. Однако в спектре EDX наблюдается сигнал от Pd, что свидетельствует о его присутствии в образцах в высокодисперсном состоянии.

Поскольку для активации катализаторов необходима стадия их восстановления с

образованием металлических частиц (Ni⁰), активных в реакциях риформинга, полученные образцы были исследованы методом ТПВ. На рис. 5 представлены кривые ТПВ-H₂ для NiPd катализаторов на основе носителей различного состава. В случае NiPd/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃ катализаторов на кривых ТПВ-H₂ можно выделить две области поглощения водорода с максимума при 90°C и 390°C, которые можно отнести к восстановлению ионов Pd²⁺ и Ni²⁺, соответственно [18,20]. При увеличении содержания Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ в составе носителя от 10 до 30 масс.% профиль кривой ТПВ-H₂ остается практически неизменным. Напротив, вариация содержания La₂O₃ приводит к существенному изменению профиля кривой ТПВ-H₂ как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области (рис. 5): с увеличением содержания La₂O₃ наблюдается увеличение поглощения водорода в областях 150-250°C и 500-700°C. Наличие широкой области поглощения водорода при T < 250°C, может быть обусловлено восстановлением ионов Pd²⁺, стабилизированных на частицах носителя различного состава [20,29]. Согласно данным [29], для Pd/Ce-Zr/Al₂O₃ катализатора наблюдалось три области поглощения с максимумами при 35°C (α-peak), 45°C (β-peak) и 102°C (γ-peak), которые авторы относят к восстановлению PdO на поверхности зерен

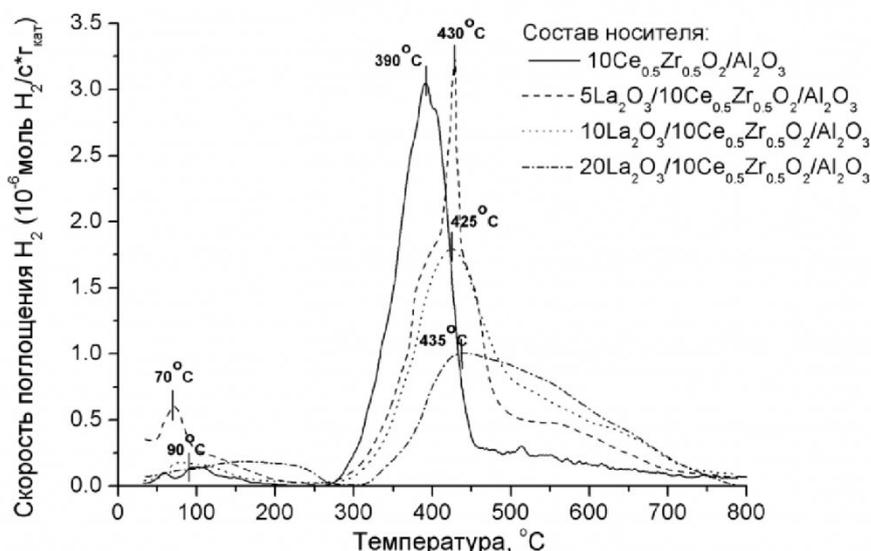


Рис. 5. ТПВ H₂ NiPd катализаторов на основе носителей различного состава.

носителя с высоким содержанием Al_2O_3 , CeZrO_2 и ZrO_2 , соответственно [20,29]. Область поглощения водорода при 350-700°C можно представить как суперпозицию пиков с максимумами при 430°C и 570°C, соответствующих восстановлению ионов Ni^{2+} , характеризующихся, соответственно, «слабым» и «сильным» взаимодействием металл-носитель [30-32]. По-видимому, наличие поглощения водорода в высокотемпературной области обусловлено восстановлением ионов никеля в составе смешанных La-Ni оксидов, на присутствие которых указывают данные ПЭМ (рис. 46). С увеличением содержания La_2O_3 поглощение водорода при $T = 500\text{-}650^\circ\text{C}$ увеличивается, что может свидетельствовать об увеличении доли никеля в составе La-Ni-O.

Таким образом, согласно результатам исследований катализаторов методами РФА, ПЭМ и ТПВ H_2 , введение La_2O_3 в состав носителя приводит к образованию смешанных La-Ni оксидов, уменьшению размера NiO частиц от 11 до 6 нм и увеличению доли ионов Ni^{2+} , восстанавливающихся в высокотемпературной области. Можно полагать, что различие в физико-химических свойствах полученных катализаторов обеспечит различие в показателях их каталитической активности и позволит выявить оптимальную формулу катализатора для процесса АТР CH_4 .

Заключение. Для разработки эффективного катализатора АТР CH_4 проведен синтез

$\text{NiPd/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd/La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов при вариации содержания $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (10-30 масс.%) и La_2O_3 (5-20 масс.%). На основании исследования катализаторов комплексом физико-химических методов (N_2 адсорбция, РФА, ПЭМВР, ТПВ H_2) установлено, что вариация состава носителя позволяет регулировать размер NiO частиц, состав Ni-содержащей фазы (NiO, La-Ni-O или Al-Ni-O) и окислительно-восстановительные свойства ионов никеля. Показано, что при увеличении содержания La_2O_3 от 0 до 20 масс.% уменьшается размер NiO частиц от 11 до 6 нм, усиливается взаимодействие катионов никеля с носителем вплоть до образования фаз La_2NiO_4 и NiAl_2O_4 , и как следствие увеличиваются температуры восстановления катализатора в водороде. Ожидается, что скрининг разработанных катализаторов в реакции АТР CH_4 позволит выявить оптимальный состав катализатора.

Благодарность.

Работа выполнена при поддержке Седьмой рамочной программы Европейского Союза (проект "DEMCAMER", No. 262840). Авторы выражают благодарность к.х.н. Ушакову В. А., Краевской И. Л., Ефименко Т. Я., к.х.н. Герасимову Е.Ю. за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузык, Б.Н. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике / Б.Н. Кузык, Ю.В. Яковец.- М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.
2. Ismagilov, Z.R. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives / Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, L.T. Tsikoza // Energy Environ. Science, 2008.- V. 1. – P. 526-541.
3. Ismagilov, I.Z. Nanoscale control during synthesis of Me/La₂O₃, Me/Ce_xGd_{1-x}O_y and Me/Ce_xZr_{1-x}O_y (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane / I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro // Catal. Today, 2013.- V. 210.- P.10-18.
4. Ayabe, S. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts / S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka, K. Eguchi // Appl. Catal., A: Gen., 2003.- V. 241.- P. 261-269.
5. Takeguchi, T. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over CaO-CeO₂-ZrO₂ solid solution / T. Takeguchi, S.N. Furukawa, M. Inoue, K. Eguchi // Appl. Catal., A: Gen., 2003.- V. 240.- P. 223-233.
6. Vasenin, N.T. Effect of thermal treatment on states of molybdenum in Mo/H-ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: ESR and UV-VIS study / N.T. Vasenin, V.F. Anufrienko, I.Z. Ismagilov, T.V. Larina, E. A. Paukshtis, E.V. Matus, L.T. Tsikoza, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov. // Top. Catal., 2005.-V. 32.- P. 61-70.
7. Ismagilov, Z.R. Carbonization and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization / Z.R. Ismagilov, L.T. Tsikoza, E.V. Matus, G.S. Litvak, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova // Eurasian Chem. Technol. J., 2005.- V. 7.- P. 115-121.
8. Matus, E.V. Study of methane dehydroaromatization on impregnated Mo/ZSM-5 catalysts and characterization of nanostructured Mo phases and carbonaceous deposits / E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova, V.I. Zaikovskii, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov, J.A. Moulijn // Ind. Eng. Chem. Res., 2007.- V. 46.- P. 4063-4074.
9. Matus, E.V. Peculiarities of dehydroaromatization of CH₄-C₂H₆ and CH₄ over Mo/ZSM-5 catalysts / E.V. Matus, O. B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov // React. Kinet. Catal. Lett., 2009.- V. 98.- P. 59-67.
10. Ismagilov, Z.R. Methane conversion to valuable chemicals over nanostructured Mo/ZSM-5 catalysts / Z. R. Ismagilov, E. V. Matus, M. A. Kerzhentsev, L. T. Tsikoza, I. Z. Ismagilov, K. D. Dosumov, A. G. Mustafin // Petrol. Chem., 2011.- V. 51.- P.174-186.
11. Tsikoza, L.T. The catalytic microreactor for the partial oxidation of methane / L.T. Tsikoza, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov // ISJAE, 2014.- V. 9.- P. 21-30.

12. *Reshetenko T.V.*, Study of the reaction of high-temperature H₂S decomposition on metal oxides (γ -Al₂O₃, α -Fe₂O₃, V₂O₅) / T.V. Reshetenko, S.R. Khairulin, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002.- V. 27.- P. 387-394.
13. *Boreskov, G.K.* Fuel combustion and heat catalytic generators / G.K. Boreskov, E.A. Levitskii, Z.R. Ismagilov // *Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)*, 1984.- V. 29.- P. 379-385.
14. *Ismagilov, Z.R.* Supported honeycomb monolith catalysts for high-temperature ammonia decomposition and H₂S removal / Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, S.A. Yashnik, N.V. Shikina, I.P. Andrievskaya, S.R. Khairulin, V.A. Ushakov, J.A. Moulijn, I.V. Babich // *Catal. Today*, 2001.- V. 69.- P. 351-356.
15. *Sazonova, N.N.* Relationship between sulphur dioxide oxidation and selective catalytic no reduction by ammonia on V₂O₅-TiO₂ catalysts doped with WO₃ and Nb₂O₅ / N.N. Sazonova, L.T. Tsykoza, A.V. Simakov, G.B. Barannik, Z.R. Ismagilov // *Reac. Kinet. Catal. Lett.*, 1994.- V. 52.- P. 101-106.
16. *Ismagilov, Z.R.* Design of Pt-Sn catalysts on mesoporous titania films for microreactor application / Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, A.M. Yakutova, L.N. Protasova, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, E.V. Rebrov, J.C. Schouten // *Catal. Today*, 2009.- V. 147.- P. S81-S86.
17. *Christensen, K.O.* Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming / K.O. Christensen, D. Chen, R. Lødeng, A. Holmen // *Appl. Catal., A: Gen.*, 2006.- V. 314.- P. 9-22.
18. *Li, D.* Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals / D. Li, Y. Nakagawa, K. Tomishige // *Appl. Catal., A: Gen.*, 2011.- V. 1-2.- P. 1-24.
19. *Ismagilov, I.Z.* Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La₂O₃ catalysts / I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, S.A. Yashnik, I.P. Prosvirin, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, J.L.G. Fierro // *Appl. Catal., A: Gen.*, 2014.- V. 481C.- P. 104-115.
20. *Profeti, L.P.P.* Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals / L.P.P. Profeti, E.A. Ticianelli, E.M. Assaf // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009.- V. 34.- P. 5049-5060.
21. *Sugisawa, M.* Effects of La addition to Ni/Al₂O₃ catalysts on rates and carbon deposition during steam reforming of n-dodecane / M. Sugisawa, K. Takanabe, M. Harada, J. Kubota, K. Domen // *Fuel Proc. Tech.*, 2011.- V. 92.- P. 21-25.
22. *Abreu, A.J.* Ni catalyst on mixed support of CeO₂-ZrO₂ and Al₂O₃: effect of composition of CeO₂-ZrO₂ solid solution on the methane steam reforming reaction / A.J. Abreu, A.F. Lucredio, E.M. Assaf // *Fuel Proc. Tech.*, 2012.- V. 102.- P. 140-145.
23. *Zhang Z.* Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts / Z. Zhang, X.E. Verykios // *Appl. Catal., A: Gen.*, 1996.- V. 138.- P. 109-133.
24. *Tsipourari V.A.* Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst / V.A. Tsipourari, X.E. Verykios // *Catal. Today*, 2001.- V. 64.- P. 83-90.
25. *Roh, H.-S.* Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/θ-Al₂O₃ catalysts / Roh, H.-S., K.-W. Jun, S.-E. Park // *Appl. Catal., A: Gen.*, 2003.- V. 251.- P. 275-283.
26. *Profeti, L.P.P.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts promoted with noble metals / L.P.P. Profeti, J.A.C. Dias, J.M. Assaf, E.M. Assaf // *J. Power Sources*, 2009.- V.190.- P. 525-533.
27. *Eltejaei, H.* Methane dry reforming on Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-MgAl₂O₄ and Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂-γ-alumina: Effects of support composition and water addition / H. Eltejaei, H.R. Bozorgzadeh, J. Towfighi, M.R. Omidkhan, M. Rezaei, R. Zanganeh, A. Zamaniyan and A.Z. Ghalam // *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012.- V. 37.- P. 4107-4118.
28. *Navarro, R.M.* Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃ / R.M. Navarro, M.C.A. Ivarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro // *Appl. Catal., A: Gen.*, 2006.- V. 297.- P. 60-72.
29. *Yue, B.* Study of the methane combustion and TPR/TPO properties of Pd/Ce-Zr-M/Al₂O₃ catalysts with M = Mg, Ca, Sr, Ba / B. Yue, R. Zhou, Y. Wang, X. Zheng // *J. Mol. Catal., A: Chem.*, 2005.- V. 238.- P. 241-249.
30. *Lisboa, J.S.* Investigation of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts in the autothermal reforming of methane / J.S. Lisboa, L.E. Terra, P.R.J. Silva, H. Saitovitch, F.B. Passos // *Fuel Proc. Techn.*, 2011.- V. 92.- P. 2075-2082.
31. *Montoya, J.A.* Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel / Montoya, J.A., E. Romero-Pascual, C. Gimón, P. Del Angel, A. Monzón // *Catal. Today*, 2000.- V. 63.- P. 71-85.
32. *Pengpanich, S.* Methane partial oxidation over Ni/CeO₂-ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts / S. Pengpanich, V. Meeyoo, T. Rirksomboon // *Catal. Today*, 2004.- V. 93-95.- P. 95-105.

Авторы статьи

Исмагилов Ильяс Зинферович, к.х.н., н.с. ИК СО РАН, e-mail: iismagil@catalysis.ru	Матус Екатерина Владимировна, к.х.н., н.с. ИК СО РАН, e-mail: matus@catalysis.ru	Кузнецов Вадим Владимирович, м.н.с. ИК СО РАН, e-mail: vadimk@catalysis.ru	Керженцев Михаил Анатольевич, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН, e-mail: ma_k@catalysis.ru
Яшник Светлана Анатольевна, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН, e-mail: yashnik@catalysis.ru	Mota Noelia Personal Instituto de Catálisis y Petroleoquímica e-mail: noelia.mota@icp.csic.es	Navarro Rufino Manuel Jefe de departamento Instituto de Catálisis y Petroleoquímica e-mail: r.navarro@icp.csic.es	Fierro José Luis Garcia Jefe de grupo Instituto de Catálisis y Petroleoquímica e-mail: jlgfierro@icp.csic.es
Исмагилов Зинфер Ришатович, чл.-корр. РАН, д.х.н., зав. каф. углехимии... КузГТУ, зав. Лаборатории ИК СОРАН, директор ИУХМ СО РАН, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru		Теряева Татьяна Николаевна д.х.н., проф. каф. углехимии, пластмасс и инженерной защиты окружающей среды КузГТУ e-mail: tnt.tppm@kuzstu.ru	