

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

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, Теряева Т.Н., З.Р. Исмагилов**

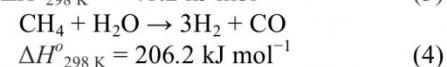
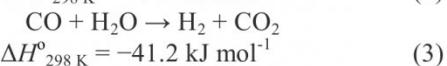
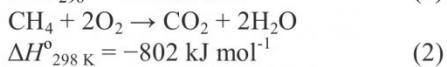
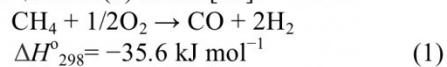
АВТОТЕРМИЧЕСКИЙ РИФОРМИГ МЕТАНА: ЧАСТЬ 2. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО NiPd КАТАЛИЗАТОРА

Введение

Водород рассматривается в качестве перспективного альтернативного энергоносителя, обладающего высокими экологическими свойствами [1]. Ожидается, что переход мировой экономики на водородные технологии позволит преодолеть экологический и энергетический кризис и обеспечит устойчивое и безопасное развитие мегаполисов. Крупнейшими потребителями (до 90% общего объема производства) водорода являются химическая и нефтеперерабатывающая отрасли промышленности. Основные источники водорода и способы его получения представлены на рис. 1.

В настоящее время крупнотоннажное производство водорода и водородосодержащих продуктов осуществляется в мире путем паровой конверсии природного газа [2]. К другим перспективным способам получения водорода из углеводородного сырья можно отнести парциальное окисление и углекислотную конверсию низших алканов [3,4], дегидроароматизацию метана [5-11] и каталитическое разложение метана в бескислородных условиях [12-14]. Однако наиболее энергетически выгодным процессом конверсии метана является метод автотермического риформинга метана (АТР

CH_4) [15-17], поскольку является комбинацией нескольких реакций, протекающих с выделением (1-3) и поглощением (4) тепла [16]:



Соответственно, тепловым эффектом этого процесса можно управлять непосредственно, регулируя пропорции подачи метана, кислорода и воды. Для достижения высоких показателей процесса автотермического риформинга метана, а именно, выхода водорода необходима разработка эффективного катализатора. Катализаторы, проявляющие активность в данной реакции, можно разделить на две большие группы: на основе неблагородных металлов (Ni, Co, Cu) и на основе благородных металлов (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir). Катализаторы на основе благородных металлов обладают рядом преимуществ – активность в низкотемпературной области реакции, устойчивость к окислению ак-



Рис. 1. Основные источники и способы получения водорода [1].

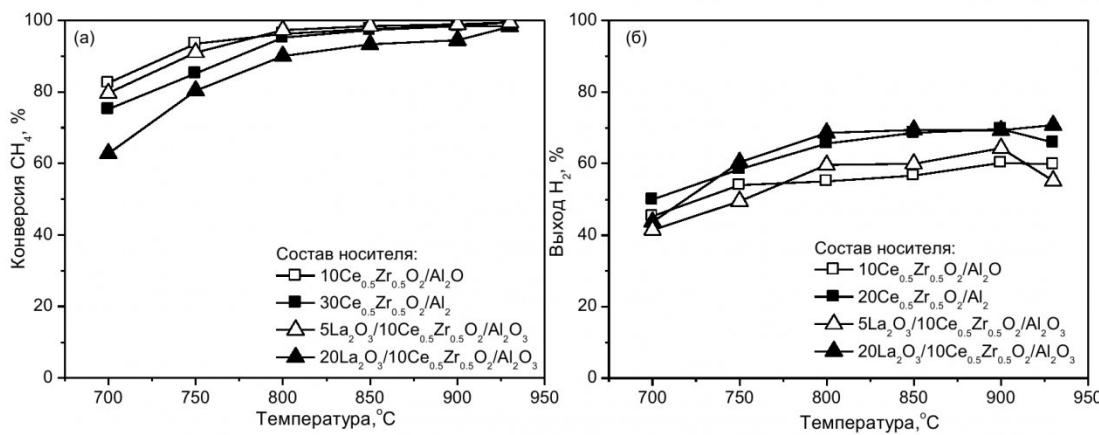


Рис.2. Влияние состава носителя на активность NiPd катализаторов в реакции ATP CH₄. Температурная зависимость конверсии метана (а), выхода H₂ (б).

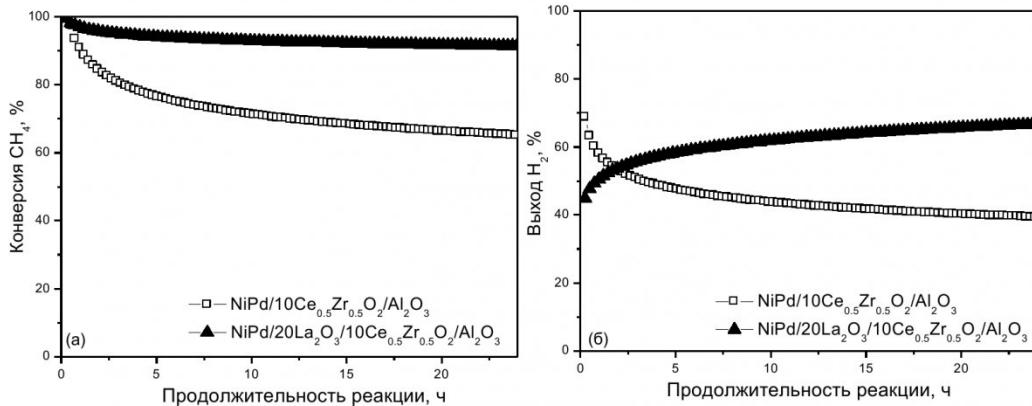


Рис.3. Стабильность работы NiPd катализаторов в реакции ATP CH₄ при 850°C. Конверсия метана (а), выход H₂ (б).

тивного компонента, устойчивость к образованию углеродистых отложений. Однако их высокая стоимость делает их использование нерентабельным. В свою очередь катализаторы на основе неблагородных металлов проявляют активность в более высокотемпературной области, менее устойчивы к образованию углеродистых отложений и окислению активного компонента. Для преодоления указанных недостатков предлагается разработка биметаллических катализаторов [18-20], содержащих в своем составе неблагородный и благородный металлы, но отличающихся пониженным содержанием благородного металла (не более 0.5 масс.%).

Актуальной в настоящее время является задача исследования влияния модификации носителя на каталитические свойства нанесенных наночастиц активного компонента [21-25]. Поскольку каталитические свойства наночастиц зависят от их размера и формы, которые, в свою очередь, определяются особенностями взаимодействия нанесенного металла и оксидного носителя, рассматривается возможность регулирования

данных параметров путем введения модифицирующих добавок в оксидный носитель [3, 26-34].

В настоящей работе с целью оптимизации формулы катализатора для процесса ATP CH₄ исследована активность NiPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ и NiPd/La₂O₃/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ образцов при вариации содержания Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (10-30 масс.%) и La₂O₃ (5-20 масс.%) в составе носителя.

Экспериментальная часть

Методика синтеза носителей и катализаторов

Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ и La₂O₃/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/Al₂O₃ носители получали методом совместной пропитки по влагоемкости ($\gamma + \delta$)-Al₂O₃ носителя (фракция 0.25-0.50 мм) водным раствором смеси солей металлов (нитрат церия Ce(NO₃)₃·6H₂O, оксихлорид циркония ZrOCl₂·8H₂O, нитрат лантана La(NO₃)₃·6H₂O) с заданной концентрацией. Полученные образцы сушили под ИК-лампой, затем прокаливали 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.%.

$\text{NiPd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 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 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, нитрат палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) с заданной концентрацией. Полученные образцы сушили под ИК-лампой, затем прокаливали 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.

Методика исследования активности катализаторов в реакции АТР CH_4

Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH_4 проводили в проточном кварцевом реакторе (внутренний диаметр 14 мм) при атмосферном давлении, температуре 650 - 950°C и скорости газового потока 200 мл_N/мин. Мольное соотношение реагентов $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{O}_2 : \text{He}$ в исходной реакционной смеси составляло 1 : 1 : 0.75 : 2.5. Анализ реакционной смеси проводили с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA). Для предотвращения образования зон перегрева в слое катализатора, образец катализатора (0.5 г) разбавляли β -SiC (1.5 г, фракция 0.25-0.50 мм). Перед проведением эксперимента катализатор восстанавливали в потоке смеси 30% H_2/He при 800°C при скорости подачи смеси 100 мл_N/мин в течение 2 ч. Выход H_2 и CO определяли по следующим формулам:

$$Y_{\text{H}_2} = 100 \cdot V_{\text{H}_2}^{\text{вых}} / (2V_{\text{CH}_4}^{\text{вх}} + V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}}), \text{ где } Y_{\text{H}_2} - \text{выход } \text{H}_2 \text{ \%}, V_{\text{H}_2}^{\text{вых}} - \text{скорость потока водорода на выходе из реактора, моль/мин}; V_{\text{CH}_4}^{\text{вх}} - \text{скорость потока } \text{CH}_4 \text{ на входе в реактор, моль/мин}; V_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{вх}} - \text{скорость потока } \text{H}_2\text{O} \text{ на входе в реактор, моль/мин.}$$

$$Y_{\text{CO}} = 100 \cdot V_{\text{CO}}^{\text{вых}} / V_{\text{CH}_4}^{\text{вх}}, \text{ где } Y_{\text{CO}} \text{ выход CO, \%}, V_{\text{CO}}^{\text{вых}} - \text{скорость потока CO на выходе из реактора, моль/мин}; V_{\text{CH}_4}^{\text{вх}} - \text{скорость потока } \text{CH}_4 \text{ на входе в реактор, моль/мин.}$$

Результаты и их обсуждение

Активность $\text{NiPd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции АТР CH_4

Таблица 1. Показатели активности NiPd катализаторов на основе носителей различного состава в реакции АТР CH_4 при 850°C

Катализатор	X_{CH_4}	Y_{H_2}	Y_{CO}	H_2/CO
$\text{NiPd}/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	57	67	2.4
$\text{NiPd}/20\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	93	69	55	3.7
$\text{NiPd}/30\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	96	66	63	3.1
$\text{NiPd}/5\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	60	66	2.7
$\text{NiPd}/10\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	98	64	73	2.7
$\text{NiPd}/20\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	97	69	66	3.1

В табл. 1 представлены результаты исследования активности $\text{NiPd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, отличающихся составом носителя, в реакции АТР CH_4 при 850°C . Видно, что катализаторы обеспечивают высокую конверсию метана 90-100%. Выход H_2 и CO составляет 60-70% (табл. 1). Мольное отношение H_2/CO уменьшается с увеличением температуры реакции и составляет 2.5-4.1 при 700 - 850°C , что указывает на протекание реакции парового сдвига.

Температурная зависимость конверсии метана и выхода H_2 в реакции АТР CH_4 для NiPd катализаторов на основе носителей различного состава представлена на рис. 2. Как следует из рис. 2, конверсия метана и выход водорода увеличиваются с увеличением температуры реакции. Наблюдается вариация показателей активности катализаторов в реакции АТР CH_4 в зависимости от состава носителя. Выход H_2 при 850°C увеличивается от ~55% до ~70% с увеличением содержания $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ в составе носителя от 10 до 20 масс.%. Аналогичная тенденция наблюдается и при увеличении содержания La_2O_3 от 5 до 20 масс.%. $\text{NiPd}/20\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/20\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы обеспечивают наиболее высокие значения выхода H_2 ~70% при конверсии CH_4 ~95% и температуре реакции 850°C .

На рис. 3 показаны результаты исследования стабильности работы катализаторов в реакции АТР CH_4 при 850°C . Видно, что для обоих образцов конверсия метана монотонно уменьшается с увеличением продолжительности реакции. Данный эффект наиболее выражен для $\text{NiPd}/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора: конверсия метана за 24 ч реакции уменьшается от 100 до 65%. Значение выхода водорода существенно изменяется в первые 5 часов реакции, а затем выходит на плато и составляет 40% и 65% для $\text{NiPd}/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/20\text{La}_2\text{O}_3/10\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, соответственно.

Взаимосвязь физико-химических и каталитических свойств $\text{NiPd}/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiPd}/\text{La}_2\text{O}_3/\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

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. В этой связи, различие в активности и стабильности работы катализаторов могут быть обусловлены различием как размера NiO частиц, так и их окислительно-восстановительных свойств. Одними из основных причин дезактивации катализаторов риформинга углеводородов являются образование углеродистых отложений и спекание активного компонента [35]. Установлено, что уменьшение размера NiO частиц приводит к уменьшению скорости зауглероживания катализаторов [35], а наличие сильного взаимодействия металлоноситель повышает устойчивость катализатора к дезактивации в условиях реакции АТР CH_4 [17]. По-видимому, эти оба фактора реализуются в $NiPd/20La_2O_3/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ каталитической системе, что и обеспечивает ее наилучшие характеристики в реакции АТР CH_4 .

Заключение. В настоящей работе с целью оптимизации формулы катализатора для процесса АТР CH_4 исследована активность $NiPd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ и $NiPd/La_2O_3/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$ образцов при вариации содержания $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (10-30 масс.%) и La_2O_3 (5-20 масс.%) в составе носителя. Установлено, что разработанные катализаторы проявляют высокую активность в реакции АТР CH_4 : выход H_2 составляет 60-70% при конверсии CH_4 90-100% и температуре реакции 850°C. Выявлен оптимальный состав катализатора - $NiPd/20La_2O_3/10Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2/Al_2O_3$, характеризующийся стабильной работой в условиях реакции АТР CH_4 .

Работа выполнена при поддержке Седьмой рамочной программы Европейского Союза (проект “DEMCAMER”, №. 262840). Авторы выражают благодарность к.х.н. Ушакову В. А., Кравецкой 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. Арутюнов, В.С. Окислительные превращения метана. / В.С. Арутюнов, О.В. Крылов.- М.: Наука, 1998.- 361 с.
3. 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 // ISJAAE, 2014.- V. 9.- P. 21-30.
4. Nahar, G. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review / G. Nahar, V. Dupont // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014.- V. 32.- P. 777-796.
5. 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.
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 $CH_4-C_2H_6$ and CH_4 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 // ISJAAE, 2014.- V. 9.- P. 21-30.
12. Avdeeva, L.B. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon / L.B. Avdeeva, T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov, V.A. Likhobolov // Appl. Catal. A: General., 2002.- V.228. - P.53-63.
13. Reshetenko, T.V. Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition / T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.F. Fenelonov // Catal. Today, 2005.- V. 102-103.- P. 115-120.
14. Abbas, H.F. Hydrogen production by methane decomposition: A review / Abbas, H.F., Daud W.M.A.W. // Intern. Journal of Hydrogen Energy, 2010.- V. 35.- P. 1160-1190.
15. Ismagilov, I.Z. Nanoscale control during synthesis of Me/La_2O_3 , $Me/Ce_xGd_{1-x}O_y$ 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.
16. 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.

17. 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.
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. Ismagilov, Z.R. Application of plasma spraying in the preparation of metal-supported catalysts / Z.R Ismagilov, O.Yu Podyacheva, O.P Solonenko, V.V Pushkarev, V.I Kuz'min, V.A Ushakov, N.A Rudina // Catal. Today, 1999.- V. 51.- P. 411-417.
22. Ismagilov, Z. Porous alumina as a support for catalysts and membranes. Preparation and study / Z. Ismagilov, R. Shkrabina, N. Koryabkina, A. Kirchanov, H. Verinda, P. Pex // React. Kinet. Catal. Lett., 1997.- V. 60.- P. 225-231.
23. Koryabkina, N.A. Influence of the method of alumina modification on formation of low-temperature solid solutions in magnesia—alumina systems / N.A. Koryabkina, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, E.M. Moroz, V.A. Ushakov // Appl. Catal., 1991.- V. 72.- P. 63-69.
24. 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.
25. Glazneva, T.S. Synthesis and characterization of mesoporous silica thin films as a catalyst support on a titanium substrate / T.S. Glazneva, E.V. Rebrov, J.C. Schouten, E.A. Paukshtis, Z.R. Ismagilov // Thin Solid Films, 2006.- V. 515.- P. 6391-6394.
26. 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.
27. 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. Lucrecio, E.M. Assaf //Fuel Proc.Tech., 2012.-V. 102.- P. 140-145.
28. 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.
29. Tsipouriari V.A. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst / V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios // Catal. Today, 2001.- V. 64.- P. 83-90.
30. Roh, H.-S. Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/0-Al₂O₃ catalysts / Roh, H.-S., K.-W. Jun, S.-E. Park // Appl. Catal., A: Gen., 2003.- V. 251.- P. 275-283.
31. 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.
32. 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. Omidkhah, M. Rezaei, R. Zanganeh, A. Zamaniyan and A.Z. Ghalam // Int. J. Hydrogen Energy, 2012.- V. 37.- P. 4107-4118.
33. 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. lvarez-Galvan, F. Rosa, J.L.G. Fierro // Appl. Catal., A: Gen., 2006.- V. 297.- P. 60-72.
34. 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.
35. 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.

Авторы статьи

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