

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА (обзор)

© В. В. Недоливко¹, Г. О. Засыпалов¹, А. В. Вутолкина^{1,3}, П. А. Гущин^{1,2},
В. А. Винокуров^{1,2}, Л. А. Куликов³, С. В. Егазьянц^{1,3}, Э. А. Караханов³,
А. Л. Максимов^{3,4}, А. П. Глотов^{1,2*}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 65

² НП «Технопарк Губкинского университета»,
119296, г. Москва, Ленинский пр., д. 63/2, к. 1

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2

* E-mail: glotov.a@gubkin.ru

Поступила в Редакцию 13 мая 2020 г.

После доработки 13 мая 2020 г.

Принята к публикации 19 мая 2020 г.

В обзоре рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты углекислотной конверсии метана, систематизированы данные о типах используемых каталитических систем и об особенностях промышленной реализации данного процесса. Оптимальные значения технологических параметров процесса углекислотной конверсии метана лежат в интервале 700–900°C для температуры и 2–4 МПа для давления. На основании детального анализа литературных данных об активности и стабильности катализаторов сухого риформинга установлено, что ключевым фактором, определяющим активность катализаторов и их устойчивость к коксообразованию, является баланс между свойствами носителя и составом активной металлической фазы. Так, например, кислотно-основные свойства носителя определяют силу связывания металла с поверхностью, что может влиять как на активность катализатора, так и его стабильность за счет предотвращения спекания частиц активного компонента. В качестве носителей наиболее широко применяются оксиды кремния, алюминия, цирконий- и титан-силикаты, а контроль над их кислотностью осуществляется путем введения легирующих добавок, в частности, оксидов церия, кальция и магния. Активной фазой могут выступать как переходные (Ni и Co), так и благородные (Rh, Ru, Pd, Pt и Ir) металлы, а также биметаллические системы, содержащие центры двух типов. Основной проблемой, ограничивающей внедрение и масштабирование процесса углекислотной конверсии метана, остается дезактивация катализатора вследствие коксования носителя и спекания частиц активного компонента.

Ключевые слова: углекислотная конверсия; паровая конверсия; сухой риформинг; синтез-газ; водяной газ; коксообразование

DOI: 10.31857/S0044461820060018

Введение

В последние несколько десятков лет наблюдается рост выбросов в атмосферу диоксида углерода антропогенного происхождения, образующегося при сжигании ископаемых топлив (нефтяной уголь, природный газ, биомасса), являющихся основным энергоресурсом [1]. Многими странами были заключены соглашения о сокращении выбросов диоксида углерода.* В связи с этим возникает необходимость разработки технологий накопления и улавливания CO_2 , в том числе с целью его дальнейшей переработки, направленной на производство продуктов с высокой добавленной стоимостью: синтетического топлива или сырья и полупродуктов нефтехимии [2, 3].

С открытием крупных месторождений сланцевого газа в мире и совершенствованием технологий фракционирования газов одним из наиболее предпочтительных энергоресурсов стал метан [4]. Помимо сланцевого газа источником метана является попутный газ, образующийся при добыче нефти, а также газ анаэробного происхождения, которые, вместе с тем, содержат и углекислый газ [5]. В определенных условиях углекислый газ и метан могут взаимодействовать с образованием синтез-газа (мольное соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 1:1$) — одного из основных источников длинноцепочечных углеводородов [6]. Данный процесс получил название «сухой риформинг метана», или «углекислотная конверсия метана» (УКМ). Кроме того, образующийся синтез-газ может быть использован для получения кислородсодержащих соединений, таких как уксусная кислота, диметиловый эфир, альдегиды, спирты и др. [7]. Основное количество водорода, получаемого углекислотной конверсией метана, расходуется на получение аммиака либо используется в различных процессах гидрирования в нефтеперерабатывающей и пищевой промышленности.

Для промышленного получения синтез-газа используют паровую конверсию метана. Однако данный высокотемпературный процесс ($700\text{--}900^\circ\text{C}$ для традиционных никелевых катализаторов) имеет ряд существенных недостатков, таких как необходимость обеспечения невысоких объемных скоростей подачи газов и наличие узла отделения избытка водорода [8]. Кроме того, капитальные затраты на получение синтез-газа путем паровой конверсии метана составляют примерно две трети от стоимости конечных продук-

тов (метанола или диметилового эфира), что в совокупности с энергозатратами делает данную технологию экономически невыгодной [9]. Перспективной является комбинация процессов парового и сухого риформинга метана, когда дефицит водорода в системе компенсируется подачей водяного пара, что позволяет регулировать мольное отношение H_2/CO за счет протекания реакции водяного газа. Данный подход может быть применим для получения газовой смеси с соотношением $\text{H}_2/\text{CO} = 2:1$ для процесса Фишера–Тропша, направленного на производство компонентов моторных топлив, а также для получения метанола [10].

Углекислотная конверсия метана — эндотермический процесс, что предполагает его проведение при высоких температурах ($700\text{--}1000^\circ\text{C}$) для достижения желаемых уровней конверсии сырья. Для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакцию также целесообразно проводить при низком давлении водорода (2–4 атм). С целью преодоления термодинамических ограничений и энергетического барьера реакции диссоциации чрезвычайно стабильных молекул диоксида углерода и метана применяют катализаторы на основе металлов VIII группы, что также позволяет снизить температуру процесса до $500\text{--}550^\circ\text{C}$. Однако даже при пониженной температуре основной проблемой остается дезактивация катализатора вследствие коксования носителя и спекания частиц активного компонента, что ограничивает внедрение и масштабирование процесса углекислотной конверсии метана и требует поиска новых технологических решений и каталитических систем [11, 12].

Исследования в области создания высокоактивных и стабильных катализаторов сухого риформинга метана могут лечь в основу работ, направленных на создание технологии получения синтез-газа с заданным мольным отношением H_2/CO для процессов Фишера–Тропша, гидроформилирования, получения углеводородов, оксигенатов (метанола, формальдегида, диметилового эфира и др.).

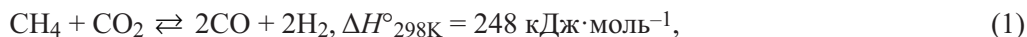
Вышесказанное в большей мере относится к странам с высокими показателями нефте- и газодобычи, в числе которых одно из лидирующих положений занимает Россия. Для России данная тема актуальна еще и тем, что основные регионы добычи природных ресурсов все в большей степени перемещаются на север, а это неизбежно приводит к удорожанию не только нефти и газа, но продуктов на их основе, в связи с чем разработка перспективных с технологической и экономической точек зрения процессов нефтехимического синтеза очень важна.

* United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). Adoption of the Paris Agreement. FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1. 2015.

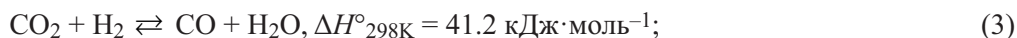
Цель данной работы — изучение результатов исследований в области термодинамики и кинетики процесса углекислотной конверсии метана, систематизация данных об особенностях реализации данного процесса на различных типах каталитических систем и оценка влияния металлов, носителей и промоторов на активность и стабильность используемых катализаторов.

Термодинамика реакции углекислотной конверсии метана

Реакция взаимодействия метана и углекислого газа [уравнение (1)], как и паровая конверсия метана [уравнение (2)] или автотермический риформинг, носит эндотермический характер, в связи с чем для преодоления термодинамических ограничений процесс проводится при высоких температурах [13].



В ходе углекислотной конверсии метана на активных центрах катализатора параллельно могут протекать побочные реакции, как влияющие на термодинамическое равновесие процесса, так и определяющие мольное отношение $\text{H}_2:\text{CO}$ в реакционной смеси:



— реакции диспропорционирования. Помимо реакции водяного газа в ходе углекислотной конверсии метана может протекать реакция высокотемпературного разложения метана [(уравнение (4)) и (или) диспропорционирования монооксида углерода [реакция Будуара, уравнение (5)], приводящие к обра-

— реакция конверсии водяного газа [уравнение (3)]. Протекание данной реакции выгодно в случае необходимости получения синтез-газа с мольным отношением $\text{H}_2/\text{CO} = 1$ или менее 1 [14–16]:

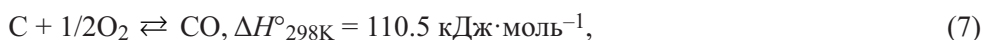
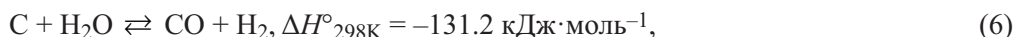
зованию кокса, осаждающегося в порах носителя и блокирующего активные центры катализатора, что в большинстве случаев приводит к его обратимой дезактивации [17]. Вероятность протекания данных реакций определяется составом газовой смеси и температурой процесса (рис. 1):



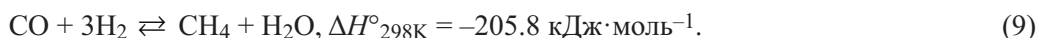
Разложению CH_4 [уравнение (4)] благоприятствуют высокие температуры, в то время как реакция Будуара [уравнение (5)] протекает преимущественно при низких температурах и практически не идет при температурах выше 900°C (рис. 1). Образование кокса обусловлено протеканием именно этих реакций, каждая из которых вносит свой вклад только в определенном интервале температур. Таким образом, нельзя избежать образования кокса в области низких

температур даже в присутствии избытка окислителя, однако в области высоких температур окислитель способен подавлять образование кокса.

Несмотря на то что часть осажденного углерода удаляется в ходе его неполного [до CO , уравнения (6), (7)] или полного [до CO_2 , уравнение (8)] окисления, основное его количество остается в реакционной смеси:



— реакция метанирования CO [18]:



Степень протекания каждой из вышеуказанных реакций, как основной, так и побочных, зависит от пара-

метров процесса: температура и давление в реакторе, исходное мольное отношение CO_2/CH_4 и состав обра-

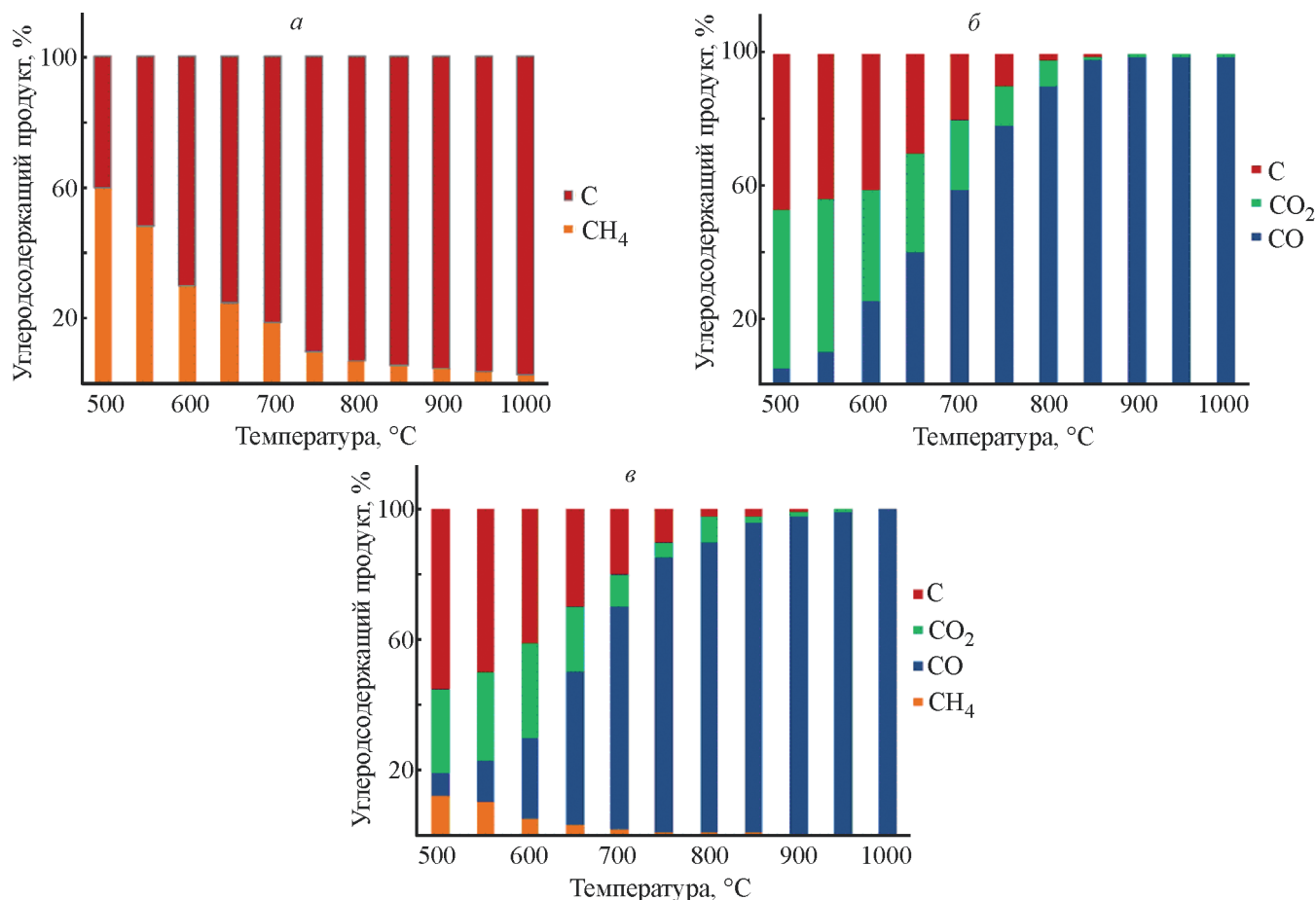


Рис. 1. Зависимость выхода кокса на катализаторе от температуры при разложении метана (а), монооксида углерода (б) и в ходе протекания процесса углекислотной конверсии метана (в) [17].*

зующейся газовой смеси, состав активной фазы катализаторов, текстурные характеристики и кислотность носителя. Рассмотрим подробнее каждый из них.

Большое число исследований посвящено моделированию термодинамики углекислотной конверсии метана при различных температурах, мольном отношении CO_2/CH_4 , давлении, наличии/отсутствии окислителя с целью изучения влияния указанных параметров на протекание побочных реакций с образованием углерода [10, 17, 18]. На основании проведенных расчетов в ряде работ показано, что необходимым условием достижения высокой конверсии сырья и снижения выхода кокса является проведение углекислотной конверсии метана при высоких температурах (выше 850 °C) и низких давлениях (1–3 атм). Следует отметить, что при проведении данных расчетов был принят ряд допущений, в частности, не учитывалось влияние катализатора на состав продуктов реакции.

М. Нико и Н. Амин [18] на основании термодинамических расчетов оценили вероятность протекания различных реакций в условиях углекислотной конверсии метана (табл. 1). Согласно термодинамическим расчетам, конверсия метана с мольным соотношением $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 2:3$ должна достигать практически количественных значений (97%) при температуре 800 °C. При температуре выше 1000 °C и стехиометрическом (или меньше) отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ в исходной смеси конверсия метана не превышает 42%.

Я. Ли с соавт. [19] провели термодинамические расчеты по влиянию мольного отношения $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ на протекание сухого риформинга метана. Авторы показали, что конверсия метана при температуре 750 °C возрастает с увеличением содержания диоксида углерода в составе газовой смеси, а мольное соотношение $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ должно превышать 5:1. Повышение температуры до 1000 °C позволяет достигать высоких конверсий CH_4 (93%) при отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ меньше 1.

* Разрешение на публикацию от издательства Elsevier от 18.05.2020.

Таблица 1

Расчетные значения энтальпии побочных реакций, протекающих в ходе углекислотной конверсии метана

Реакция	Схема реакции	ΔH°_{298K} , кДж·моль ⁻¹	Литературный источник
(10)	$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	-113.1	[14]
(11)	$2CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + CO + H_2O$	106	
(12)	$2CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons C_2H_4 + 2CO + 2H_2O$	284	
(13)	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	136	
(14)	$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$	-90.6	
(15)	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$	-49.1	
(16)	$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O$	-37	
(17)	$CH_3OCH_3 + CO_2 \rightleftharpoons 3CO + 3H_2$	258.4	
(18)	$CH_3OCH_3 + H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$	204.8	
(19)	$CH_3OCH_3 + 3H_2O \rightleftharpoons 2CO_2 + 6H_2$	136	
(20)	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	-165	[18]

Помимо влияния температуры на протекание углекислотной конверсии метана авторами были исследованы закономерности процесса в зависимости от давления водорода в реакционной среде. Согласно полученным данным, повышение давления приводит к уменьшению конверсии метана и углекислого газа в широком интервале температур (600–900°C). При этом выход кокса возрастает [20]. При атмосферном давлении и мольном отношении $CO_2:CH_4 = 1$ образование углерода термодинамически возможно вплоть до 800°C. Лишь при более высоких температурах и атмосферном давлении выход синтез-газа близок к 50%, а мольное отношение $H_2O:CO$ стремится к нулю [21], что также нашло подтверждение и в других работах [10, 11, 22].

Безусловно, сравнивать данные о конверсии метана и углекислого газа, полученные на основании термодинамических расчетов методом минимизации свободной энергии Гиббса, с фактическими результатами не совсем корректно, так как протекание процесса во многом зависит от используемого катализатора. С. Ванг и соавт. [14] изучали влияние состава катализатора и типа используемого носителя на термодинамику реакции углекислотной конверсии метана в интервале температур 600–950°C. Как сообщают авторы, разложение CH_4 с образованием углерода происходит при температуре выше 557°C, а реакция Будуара — при температуре ниже 700°C. Они предположили, что оптимальная температура при мольном соотношении $CO_2:CH_4 = 1:1$ для достижения высокой конверсии и минимального выхода кокса составляет от 870 до 1040°C.

Расчеты, проведенные с учетом допущения, что в ходе процесса углекислотной конверсии метана реак-

ции образования углерода не протекают, показывают, что мольное отношение $H_2:CO$ при температурах выше 300°C составляет 0.8–1, а образование H_2O по реакции водяного газа происходит в интервале температур 400–800°C, что согласуется с расчетами свободной энергии процесса (рис. 2) [23].

Однако, согласно этому же расчету, при допущении образования отдельной твердой фазы углерода зависимость состава равновесной смеси от температуры кардинально изменяется. Мольное отношение $H_2:CO$ существенно выше во всем интервале температур. Так, когда температура не превышает 900°C, мольное отношение $H_2:CO$ превосходит 1, поскольку с ростом выхода углерода уменьшается выход CO . Выше 900°C выход углерода невелик, в результате чего мольное отношение $H_2:CO$ близко к 1. Данные расчета также свидетельствуют о том, что образование углерода является неизбежным при 900°C, что обусловлено термодинамическими особенностями реакции.

На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что повышение температуры способствует протеканию углекислотной конверсии метана и ингибирует побочные реакции. Однако с точки зрения энергетических затрат проведение процесса выше 700°C экономически невыгодно и требует дополнительных технических и технологических решений.

Решением проблемы подвода и отвода тепла может стать разработка процесса, совмещающего углекислотную и паровую конверсию метана в присутствии кислорода, в котором без дополнительного подвода тепла сочетаются реакции (1)–(3). Термодинамические параметры для такой комбинированной термонеutralной (автотермической)

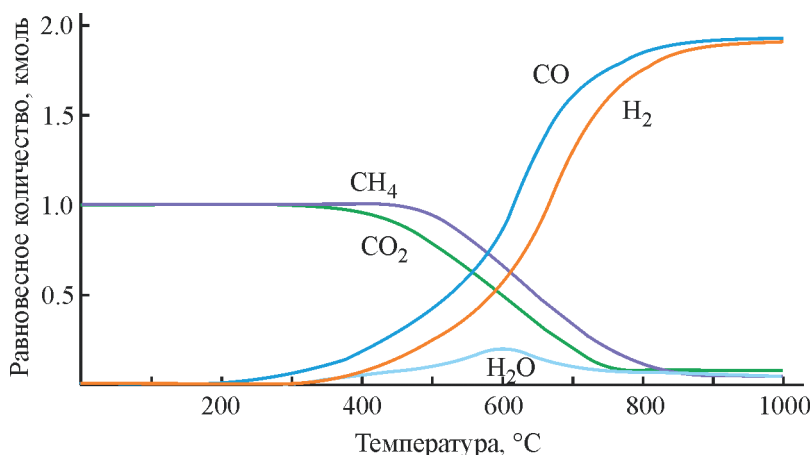


Рис. 2. Зависимость равновесного количества продуктов реакции углекислотной конверсии метана от температуры при общем давлении в реакционной смеси 1 атм и мольном отношении $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1$ [23].*

конверсии рассчитаны в работе О. Крылова [21]. Варьируя исходное мольное отношение CH_4/CO_2 , можно получить синтез-газ состава 1:1 при сохранении термонеutrальности. Повышение температуры приводит к увеличению выхода монооксида углерода (38% при 900°C), а ее снижение — к увеличению выхода водорода (36.4% при 700°C).

К. Томишиг с соавт. [24] предлагают использовать для данного процесса реакторы с псевдоожиженным слоем катализатора, в которых метан частично или полностью окисляется кислородом, а тепло, выделяющееся в ходе реакции, используется при проведении углекислотной конверсии метана. Комбинация горения и углекислотной конверсии метана делает весь процесс термонеutrальным, что позволяет предотвратить протекание реакций, приводящих к чрезмерному образованию углерода [25]. Использование мембранных реакторов также может помочь в преодолении термодинамических ограничений реакции. Так, например, было показано, что Pd–Ag-мембраны могут выступать в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана и, вместе с тем, селективно удалять водород из газовой смеси, смещая тем самым равновесие в сторону образования водорода и CO [26].

Кинетические параметры и механизм реакции углекислотной конверсии метана

Энергия активации молекул CH_4 и CO_2 . В большинстве предлагаемых в литературе механизмов углекислотной конверсии метана рассматривается последовательная диссоциативная адсорбция CH_4

на поверхности с образованием частиц CH_x и C и их последующее взаимодействие с адсорбированным атомом O [10, 23].

Ключевым параметром при рассмотрении кинетики и механизма процесса является энергия активации молекул метана и монооксида углерода, которая зависит главным образом от типа и структуры формирующегося на поверхности катализатора активного центра. Значения энергии активации CH_4 и CO_2 для разных типов катализаторов углекислотной конверсии метана лежат в интервале 25–355 и 30–135 кДж·моль^{–1} соответственно [23]. Для каждого из представленных катализаторов энергия диссоциации CH_4 выше энергии диссоциации CO_2 , что согласуется с другими реакциями с участием CH_4 и связано с энергией, необходимой для активации относительно стабильной молекулы CH_4 . При этом энергия активации существенно зависит от основности носителя.

Механизм активации молекулы CH_4 . Важной стадией процесса углекислотной конверсии метана при отсутствии диффузионных ограничений является адсорбция молекулы CH_4 на активных центрах катализатора и ее последующая активация. Чаще всего в качестве активной фазы катализаторов сухого риформинга метана выступают системы Ru, Rh, Pt, Ni [15, 27]. Сорбируясь на металлических центрах, метан диссоциирует с образованием промежуточных соединений углерода, CH_x - или формильной группы. Д. Биттер с соавт. [28] для серии катализаторов Pt/ZrO₂ с разным содержанием платины наблюдали, что скорость реакции углекислотной конверсии метана возрастает с увеличением массового содержания металла лишь до определенного предела. Это гово-

* Разрешение на публикацию от издательства Royal Society of Chemistry от 19.05.2020.

рит о том, что в активации CH_4 участвуют не только металлические центры, но и основные и кислотные центры носителя.

Реакция углекислотной конверсии метана, как правило, имеет первый порядок по CH_4 [29], в связи с чем катализатор должен обеспечивать низкую энергию активации CH_4 для протекания реакции диссоциации. При этом для катализаторов на основе Rh, Ru и Pt энергия активации зависит от дисперсности металла [30], которая определяет частоту оборотов реакции, что также продемонстрировано в работах [29, 31]. Д. Вей [29] показал, что реакция взаимодействия углекислого газа и метана на катализаторе Rh/ Al_2O_3 имеет первый порядок по CH_4 , к тому же диссоциация CH_4 на родиевых центрах начинается уже при 150°C , в то время как для других типов каталитических систем необходима более высокая температура. В зависимости от типа носителя реакция углекислотной конверсии метана может иметь различный порядок по CO_2 : при использовании оксидов металлов (например, La_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и MgO) реакция имеет первый порядок по CH_4 и нулевой по CO_2 , в то время как на La_2O_3 порядок реакции по CO_2 равен 0.34 [32].

Для того чтобы установить, какая стадия процесса углекислотной конверсии метана является скоростью-лимитирующей, было проведено исследование активности катализатора Rh/ Al_2O_3 в превращении CD_4 и CH_4 [33]. Согласно полученным результатам, конверсия CH_4 была выше, чем конверсия CD_4 . Это свидетельствует о том, что скорость диссоциации связи C–H определяет скорость реакции взаимодействия метана и углекислого газа. Это позволило авторам сделать вывод о протекании процесса преимущественно по пути диссоциации метана до монооксида углерода, причем данная реакция необратима в указанных условиях.

С применением квантово-химических расчетов было установлено, что диссоциация молекулы CH_4 , адсорбированной на активных металлических центрах, может протекать по двум механизмам: прямая диссоциация с образованием монооксида углерода [34] и многоступенчатая диссоциация, предполагающая поэтапный разрыв связи C–H с образованием CH_x или формильной группы и, в конечном счете, монооксида углерода [35]. Существенно, что оба механизма реализуются только для катализаторов, содержащих кислотные центры, или в присутствии окислителя, в качестве которого в данном случае может выступать диоксид углерода. При этом предполагается, что активация молекулы CH_4 с образованием промежуточных соединений начинается при

температуре ниже 550°C , а диссоциация протекает при существенно больших температурах [28].

Д. Биттер и соавт. [28] предположили, что в ходе реакции CH_4 активируется на металлических центрах, в то время как активация CO_2 происходит на кислотных центрах носителя. З. Чанг с соавт. [36] изучали влияние носителя на активность никелевых катализаторов в углекислотном риформинге метана. Было установлено, что в случае катализатора на основе Al_2O_3 конверсия CH_4 выше, чем при использовании La_2O_3 в качестве носителя (рис. 3). Авторы выдвинули предположение о том, что кислотные центры Al_2O_3 участвуют в активации CH_4 . Однако в этом случае также наблюдается повышенное коксообразование, приводящее к дезактивации катализатора. С течением времени реакции активность Ni/ Al_2O_3 существенно снижается, что связано с отравлением активных металлических центров катализатора и блокировкой пор носителя образующимися углеродными частицами. В случае же Ni/ La_2O_3 рост скорости реакции с увеличением времени обусловлен наличием основных центров La_2O_3 , на которых происходит активация CO_2 и окисление поверхностного углерода, что и объясняет сохранение активности катализатора и его устойчивость к дезактивации.

Л. Лизи с соавт. [37] обнаружили, что в случае катализаторов на основе перовскита кислород в структуре кристаллической решетки участвует в активации молекулы CH_4 . Аналогичные результаты получены и в работах Д. Пакхаре с соавт. [23], кото-

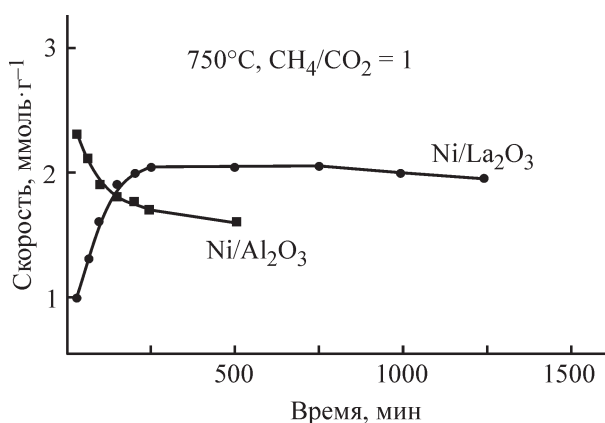


Рис. 3. Зависимость скорости реакции углекислотной конверсии метана от времени для катализаторов 17 мас% Ni/ La_2O_3 и 17 мас% Ni/ Al_2O_3 при 750°C , давлении 1 атм и мольном соотношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ [36].*

* Разрешение на публикацию от издательства Springer Letters от 19.05.2020.

рые подтвердили данное предположение с помощью метода термопрограммируемого восстановления.

В работе [38] сообщается, что для активации молекулы CH_4 необходим поверхностный кислород. В случае кислотных носителей источником кислорода могут выступать гидроксильные группы, а для основных — карбонатные. Адсорбционные свойства кислородных центров, заключенных в структуре кристаллической решетки NiO/MgO , были детально изучены с применением импульсной хемосорбции при подаче $^{18}\text{CO}_2$, $^{18}\text{O}_2$, $^{13}\text{CO}_2$ и $^{13}\text{CH}_4$ с изотопной меткой [39]. Было установлено, что в адсорбции и активации молекул участвуют два типа кислородных центров, различающихся реакционной способностью по отношению к углероду. Для центров первого типа характерно быстрое взаимодействие с изотопным углеродом при низких температурах, в то время как на центрах второго типа, отличающихся от центров первого типа координационным окружением, адсорбция протекает относительно медленно даже при высоких температурах.

Влияние основных свойств носителя на активацию CH_4 было подробно изучено М. Брэдфордом с соавт. [40], которые использовали ИК-Фурье-спектроскопию для изучения структуры катализаторов, нанесенных на TiO_2 , после восстановления водородом. Авторы установили, что появление полос поглощения в области 3660 см^{-1} связано с восстановлением гидроксильных частиц на поверхности TiO_2 . Полосы в диапазоне 910 и 960 см^{-1} свидетельствуют о разрыве связи Ti-O , что подтверждает образование частиц TiO_x на поверхности носителя. Наличие частиц TiO_x играет важную роль в активации CH_4 с последующим образованием CH_xO . Однако для Pd- и Ni- катализаторов данное явление не наблюдалось.

А. Лукредо и соавт. [41] изучали влияние Rh на дисперсность Ni- катализатора, нанесенного на Mg(Al)O (гидроталькит) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Было показано, что использование в качестве носителя гидроталькита с добавлением Rh обеспечивает образование высокодисперсной никелевой фазы и вызывает агрегацию частиц металла в случае $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. А. Эрдогели и соавт. [42] обнаружили иной результат, когда изучали влияние носителя, в качестве которого использовались Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и MgO , на активность родиевых катализаторов в процессе диссоциации CH_4 . Авторы наблюдали наибольшую конверсию (21.7%) газовой смеси на катализаторе $\text{Rh/Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, монометаллические родиевые катализаторы на основе Al_2O_3 характеризуются существенно большей активностью в реакции углекислотной конверсии метана по сравнению с биметаллическими системами

$\text{Rh-Ni/Al}_2\text{O}_3$. Однако стоит учитывать, что различия в активности также могут быть связаны с особенностями синтеза катализаторов и дисперсностью активной фазы на поверхности носителя. Авторы также показали, что в отсутствие металла диссоциация CH_4 не происходит. Это доказывает, что активация молекулы метана происходит на активных металлических центрах.

Новый подход к изучению механизма диссоциации метана был предложен Л. Кианом с соавт. С использованием ядерно-магнитного резонанса ^{13}C и ^1H с вращением под магическим углом они изучали протекание реакции углекислотной конверсии метана с использованием катализатора $1\text{ мас}\% \text{ Rh/SBA-15}$, а также силу адсорбции $^{13}\text{CH}_4$ на активных центрах катализатора [43]. По спектрам ^1H ЯМР было установлено, что около $3/4$ ^1H , образующегося в ходе превращения $^{13}\text{CH}_4$, не регистрируется, в результате чего авторы пришли к выводу, что значительная часть активированного CH_4 существует в форме CH_3 . Это означает, что при адсорбции CH_4 не происходит диссоциации его молекулы. Данное утверждение справедливо при температурах ниже 550°C . Однако стоит отметить, что некоторое количество $^{13}\text{CH}_4$ подвергается диссоциации с образованием продуктов сгорания $^{13}\text{CO}_2$ при температуре выше 300°C , что также соотносится с данными, полученными в работе [28]. При температуре выше 600°C реакция углекислотной конверсии метана протекает с существенно большими скоростями с образованием ^{13}CO . Также было установлено, что конверсия $^{13}\text{CO}_2$ превышала конверсию $^{13}\text{CH}_4$. Данный факт является доказательством того, что адсорбция CO_2 протекает быстрее, чем адсорбция CH_4 .

Из вышесказанного следует, что активация молекулы CH_4 является скоростью-лимитирующей стадией процесса углекислотной конверсии метана и в зависимости от температуры может протекать по механизму, приводящему к образованию либо промежуточных соединений (при температурах ниже 600°C), либо единственного продукта — монооксида углерода при температурах выше 600°C . Кроме того, кинетика диссоциации CH_4 во многом зависит от дисперсности активной фазы катализатора, так как протекает главным образом на металлических центрах, в то время как за активацию CO_2 отвечает носитель, кислотно-основные свойства которого определяют скорость адсорбции молекул диоксида углерода.

Механизм активации молекулы CO_2 . В ходе процесса углекислотной конверсии метана CO_2 активируется и восстанавливается до CO , что способствует окислению поверхностного углерода, образующегося

в результате активации CH_4 . Считается, что реакция восстановления протекает через образование карбонатных предшественников в присутствии основных каталитических центров. При этом активация CO_2 может происходить не только на активных металлических центрах, но и на основных участках носителя или координационно-ненасыщенных центрах атомов кислорода в его структуре (за исключением инертных материалов, таких как SiO_2) [28, 44]. Так, А. ван Куелен с соавт. [45] обнаружили, что количество адсорбированных молекул CO_2 на поверхности катализатора Pt/ZrO_2 намного больше, чем количество атомов Pt . Предполагая, что один активный центр Pt взаимодействует с одной молекулой CO_2 , они провели расчет, который показал, что в активации CO_2 также участвует носитель.

В работе [46] авторы исследовали природу углеродных частиц на поверхности катализаторов $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, чтобы понять, образуются они из CH_4 или из CO_2 . Материальный баланс по углероду показал, что в случае использования катализатора $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ количество CO , образовавшегося в ходе реакции, существенно выше количества израсходованных CH_4 или CO_2 . При использовании катализатора $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ указанная разница в количестве образовавшегося и потребленного углерода существенно меньше. Авторы связывают это с более высокой скоростью образования $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ в ходе активации CO_2 на La_2O_3 , что приводит к снижению выхода кокса и увеличению выхода CO . Существенно, что содержание обратимо адсорбированного CH_4 было намного выше, чем CO_2 . Это доказывает, что активация CO_2 на центрах La_2O_3 существенно выше по сравнению с CH_4 .

Х. Ванг и соавт. [47] исследовали активность родиевых катализаторов, нанесенных на различные оксиды (CeO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , La_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SiO_2). По результатам испытаний катализаторы $\text{Rh/La}_2\text{O}_3$ и Rh/MgO оказались наиболее стабильными. Авторы связывают это с тем, что основные центры на поверхности носителя усиливают активацию CO_2 , ингибируя образование углерода. В то же время активация CO_2 на кислотных носителях выражена слабее, чем на основных, и происходит в основном за счет образования формиатов в результате взаимодействия CO_2 с поверхностными гидроксильными группами.

Таким образом, активация CO_2 является относительно быстрым процессом в сравнении с активацией CH_4 и происходит в основном на основных центрах носителя или на границе контакта металла с носителем [48, 49]. Помимо основности/кислотности

носителя существуют и другие факторы, которые способствуют активации CO_2 , например образование водорода в результате активации CH_4 , сила взаимодействия носителя и металла, состав активной металлической фазы катализаторов, благодаря которым происходит восстановление CO_2 до CO [50, 51].

Механизм реакции углекислотной конверсии метана. С кинетической точки зрения диссоциация CH_4 ввиду относительно невысокой скорости протекания, как правило, является наиболее значимой стадией процесса углекислотной конверсии метана [29]. Однако было обнаружено, что при использовании некоторых носителей данная стадия не является скоростью-лимитирующей. Б. Пант с соавт. [52] предположили, что CH_4 активируется на Pt -центрах с образованием углерода и водорода при диссоциации. Этот углерод окисляется за счет наличия кислорода в кристаллической решетке перовскита LaCoO_3 , в результате чего на поверхности носителя образуются вакансии кислорода. Этот же механизм диссоциации CH_4 на Pt -центрах и активация CO_2 на кислотных центрах ZrO_2 был описан С. Стаггом с соавт. [49] для катализатора 1.5 мас% Pt/ZrO_2 . Было обнаружено, что промотирование La и Ce не влияет на механизм процесса, однако приводит к росту скорости протекания промежуточных стадий, в частности скорости окисления углерода.

Зависимость процесса углекислотной конверсии метана от температуры и давления в реакционной среде является причиной разногласий о механизме протекания данной реакции. Для того чтобы разобраться с влиянием температурного фактора, Я. Куи и соавт. [53] провели исследование кинетики реакции при постоянном парциальном давлении в интервале температур 350–750°C и установили, что скорость диссоциации CH_4 была максимальна в интервале температур 550–575°C, тогда как взаимодействие CH_x с CO_2 протекало с высокими скоростями в интервале 650–750°C.

В работе [54] предложен ступенчатый механизм протекания углекислотной конверсии метана на катализаторе 0.5 мас% Pt/SrTiO_3 , предполагающий, что активация CH_4 происходит на металлических центрах, тогда как CO_2 активируется на основных центрах носителя. При этом происходит диссоциация молекулы CH_4 с образованием активного водорода и углерода. Водород может либо десорбироваться, либо реагировать с адсорбированным CO_2 с образованием CO и H_2O по реакции конверсии водяного газа. Механизм реакции с участием водорода определяется при этом типом катализатора, температурой и поверхностной концентрацией CO_2 . Вместе с тем

может протекать диссоциация адсорбированного CO_2 с образованием монооксида углерода и атомарного кислорода, который участвует в окислении поверхностного углерода с образованием CO .

Таким образом, для большинства катализаторов углекислотной конверсии метана, за исключением тех, которые имеют инертные носители в своем составе, реализуются параллельные процессы активации молекул метана и диоксида углерода на активных центрах двух типов, а координация промежуточных соединений происходит в местах связывания металла с носителем. В случае же инертного носителя все процессы протекают на металлических центрах, однако катализатор в этом случае более подвержен дезактивации, вызванной образованием углерода или спеканием активной фазы.

Кинетические модели, применяемые для расчета скорости реакции углекислотной конверсии метана. Во многих исследованиях для проведения кинетического анализа реакции углекислотной конверсии метана применялись наиболее простые модели степенного закона [55, 56]. Эти модели в большинстве случаев применялись для объяснения того, как присутствие благородных металлов в качестве промоторов помогает уменьшить образование углерода на катализаторе $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Так, при мольном соотношении $\text{Ni}:\text{Pt} = 75:1$ порядок реакции по CO_2 равен 1.4, а при мольном соотношении 33:1 — 0.87. Это говорит о том, что присутствие Pt повышает реакционную способность кислорода из CO_2 и способствует дальнейшему его взаимодействию с осажденным углеродом. Pt также снижает ингибирующее влияние CO на протекание углекислотной конверсии метана [57, 58].

М. Куирога и соавт. [59] проводили расчеты скорости реакции углекислотной конверсии метана на катализаторе $\text{Ni}-\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, на основании чего предположили кинетику данного процесса. Авторы установили, что кинетическая модель, которая наилучшим образом описывала полученные экспериментальные данные для катализатора $\text{Ni}-\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, имела вид

$$r_{\text{УКМ}} = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{CH}_4} (p_{\text{CO}_2} p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^{0.5} - p_{\text{H}_2}^{1.5} p_{\text{CO}_2} / K_x)}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2}^{0.5} K_{\text{CH}_4})^2}, \quad (21)$$

где $r_{\text{УКМ}}$ — скорость реакции углекислотной конверсии метана; k_1 — константа скорости реакции углекислотной конверсии метана; K_{CO_2} , K_{CH_4} — константы адсорбции CO_2 и CH_4 соответственно; K_x — константа равновесия реакции сухого риформинга метана при температуре реакции; p_{CO_2} , p_{CH_4} , p_{H_2} , p_{CO} — парциальные давления CO_2 , CH_4 , H_2 и CO соответственно.

Данное уравнение скорости реакции учитывает диссоциативную адсорбцию CH_4 и молекулярную адсорбцию CO_2 . При этом скорость-лимитирующей стадией является взаимодействие углерода, адсорбированного на поверхности катализатора, с молекулой CO_2 . Авторы подчеркивают, что кинетическая модель реакции может изменяться в зависимости от типа используемого катализатора (на основе благородных или переходных металлов), диапазона температур и парциальных давлений, однако скорость-лимитирующая стадия при этом одинакова: диссоциация CH_4 или окисление поверхностного углерода (в том случае, когда носитель катализатора не является инертным).

Были предложены кинетические модели и для совместного процесса паровой и углекислотной конверсий метана [53]:



Теоретические расчеты проводились на основе экспериментальных данных, полученных с использованием никелевых катализаторов, нанесенных на активный уголь, оксиды кремния, магния, титана. Уравнение скорости реакции имеет следующий вид [53]:

$$r_{\text{УКМ}} = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{(4-a)/2} p_{\text{CO}}}, \quad (23)$$

где $p_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление H_2O ; a — количество атомов H_2 , образовавшихся в ходе диссоциации молекулы CH_4 .

Предложены и другие кинетические модели реакции углекислотной конверсии метана [56, 60]. Так, Д. Ричардсон с соавт. [56], допуская, что адсорбция CH_4 и CO_2 является скоростью-лимитирующей стадией, получили выражение для скорости реакции с применением уравнений Ленгмюра–Хиншеллуда–Хоугена–Уотсона. Авторы показали, что предложенная ими теоретическая модель полностью согласуется с данными, полученными в ходе экспериментов на катализаторе $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$:

$$r_{\text{УКМ}} = \frac{k_1 K_{\text{CO}_2} K_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2} p_{\text{CH}_4}}{(1 + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4})^2}. \quad (24)$$

М. Марк с соавт. [61], основываясь на экспериментальных данных, предложили модель, согласно которой CH_4 диссоциирует на углерод и водород (скорость-лимитирующая стадия), в то время как окисление CH_x в CO и диссоциация CO_2 в CO протекает довольно быстро, что нашло подтверждение и в работе [62]. В результате уравнение скорости реакции с учетом данных допущений имеет вид

$$r_{\text{УКМ}} = \frac{k_1 \left(p_{\text{CH}_4} - \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}^2}{K_x p_{\text{CO}_2}} \right)}{\left(1 + \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{K_{\text{C-z}} p_{\text{CO}_2}} \right)}, \quad (25)$$

где $K_{\text{C-z}}$ — константа равновесия реакции, обратной реакции Будуара.

$$r_{\text{УКМ}} = \frac{K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} / p_{\text{H}_2} - p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2} / K_x}{(K_{\text{CH}_4} K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}) + (1 + K_{\text{CO}_2} K_{\text{CH}_4} p_{\text{CO}_2})(K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2}^{4-a/2})}. \quad (26)$$

Таким образом, предложенные кинетические модели основываются на различных допущениях и описывают процесс в заданном диапазоне параметров (температуры и давления) с учетом природы активных центров носителя и металла. Однако все они схожи в том, что скорость-лимитирующей стадией является диссоциативная адсорбция метана или окисление поверхностного углерода (в том случае, когда носитель катализатора не является инертным).

Дезактивация катализатора и способы ее минимизации

Факторы, влияющие на морфологию и реакционную способность частиц адсорбированного углерода. Основной причиной дезактивации катализатора является осаждение углерода на его поверхности [64]. Образование углерода происходит главным образом при диссоциации CH_4 , поскольку CO отсутствует в исходной смеси. При более длительном протекании процесса с повышением рабочего давления растет содержание CO в потоке газовой смеси, что повышает выход кокса [65]. Баланс между образованием углерода в результате диссоциации CH_4 и (или) диспропорционирования CO и окислением поверхностного углерода [66] определяет скорость и степень осаждения углерода на поверхности катализатора.

Реакционная способность углерода, адсорбированного на поверхности катализатора, определяется его локализацией по отношению к активным металлическим центрам, т. е. зависит от степени их доступности. Углерод, находящийся в непосредственном контакте с металлом, более химически активен, чем углерод, расположенный на большем расстоянии или в порах и (или) на поверхности носителя [49].

Дезактивация катализатора в ходе углекислотной конверсии метана может происходить не только по причине осаждения углерода. Существуют и другие факторы, влияющие в той или иной степени на активность катализатора [39, 52]. Кроме того, образование

М. Соуза с соавт. [63] предложили схожую кинетическую модель на основе механизма углекислотной конверсии метана на катализаторе Pt/ZrO_2 . Механизм включает такие лимитирующие стадии, как диссоциация CH_4 и реакция между адсорбированным CH_x и недиссоциированным адсорбированным CO_2 . Скорость реакции описывается уравнением

углерода не всегда влечет за собой дезактивацию катализатора. Б. Коубази с соавт. [67] при проведении углекислотной конверсии метана на катализаторах Ni-Rh/CeZr и Ni/CeZr наблюдали осаждение углерода, но в отличие от Ni/CeZr биметаллический катализатор, промотированный родием, практически не подвергался дезактивации. Авторы связывают это с образованием разного типа углерода (углеродных нанотрубок на монометаллическом Ni -катализаторе и аморфного углерода на биметаллическом Ni-Rh катализаторе), каждый из которых по-разному влияет на активность катализатора. Так, М. Гарсия с соавт. [68] писали, что Pt ингибирует образование углеродных нанотрубок и нитей на катализаторе $\text{PtNi/Al}_2\text{O}_3$. Однако нанотрубчатый и нитевидный углерод присутствовал на катализаторе $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, что являлось основной причиной блокировки активных центров катализатора. Авторы предположили, что образующийся в ходе реакции углерод в силу его структурных особенностей не мог диффундировать в поры биметаллического катализатора, как это происходило в случае монометаллического $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ [69]. К аналогичному выводу пришли Д. Ву и соавт. [70], которые наблюдали менее значимое снижение активности биметаллического катализатора Rh-Ni по сравнению с монометаллическим Ni -катализатором на основе нитрида бора.

Способы снижения дезактивации катализатора. Высокая дисперсность активной металлической фазы на поверхности носителя, как правило, снижает выход кокса [71]. Варьируя характеристики носителя, тип металла, концентрацию металла и промотора, метод приготовления, можно получать катализаторы, характеризующиеся высокой дисперсностью активной фазы и, следовательно, более устойчивые к дезактивации [41].

Влияние дисперсности металла на образование углерода для катализатора $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ изучал Д. Барбиер с соавт. [51]. На рис. 4 приведена взаимосвязь между концентрацией углерода на поверхности катализатора

и дисперсностью Pt, показывающая, что с увеличением дисперсности металла содержание углеродных отложений существенно снижается.

Использование носителя с высокой удельной площадью поверхности ($160\text{--}300\text{ м}^2\cdot\text{г}_{\text{кат}}^{-1}$) позволяет улучшить дисперсность металлов [68, 72]. Однако в случае микропористых носителей могут возникать диффузионные ограничения, затрудняющие доступ реагентов к активным центрам катализатора. Решением может стать применение носителей, обладающих бимодальным распределением пор (микро- и макропоры).

В литературе сообщается, что повышение основности катализаторов приводит к росту скорости активации CO_2 , обладающего менее выраженными кислотными свойствами в сравнении с CH_4 , способствуя тем самым окислению поверхностного углерода [30]. Адсорбированный на поверхности катализатора CO_2 препятствует образованию углерода, накапливающегося при диссоциации CH_4 . В связи с этим добавление основных промоторов, таких как CeO_2 , La_2O_3 , Nd_2O_3 и оксидов щелочноземельных металлов (MgO , CaO , SrO , BaO , KO), способствует активации CO_2 с образованием реакционноспособных карбонатов [73], в результате чего повышается концентрация атомов кислорода, участвующих в окислении углерода, и тем самым уменьшается степень зауглероживания катализатора [51, 74].

Эффективным методом борьбы с образованием углерода является включение активного металла в структуру носителя с высокой подвижностью кислорода [67]. Эта концепция была предложена авторами работ [23, 75], которые сообщили о способности Ru- и Pt-замещенных пироксидов за счет содержания в их кристаллической решетке реакционноспособного кислорода газифицировать углерод, образующийся на поверхности катализатора. С. Стагг с соавт. [76]

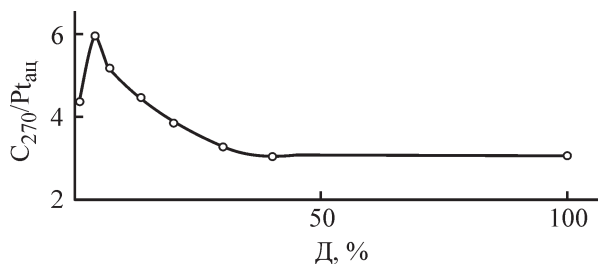


Рис. 4. Зависимость содержания углерода на единицу активного центра $Pt_{ак}$ ($C_{270}/Pt_{ак}$) от дисперсности металла для катализатора Pt/Al_2O_3 [51].*

* Разрешение на публикацию от издательства Elsevier от 19.05.2020.

в ходе экспериментов по термопрограммируемой десорбции O_2 на $LaCoO_3$ перовскитного типа наблюдали максимум десорбированного O_2 при 700°C , после чего предположили, что этот O_2 участвует в окислении поверхностного углерода во время реакции углекислотной конверсии метана на катализаторе $Pt/LaCoO_3$. Известны примеры использования кислородпроводящих мембранных катализаторов, таких как La_2NiO_4 , легированных Pt, которые также обеспечивают газификацию поверхностного углерода, образующегося во время сухого риформинга метана [77].

Включение дополнительных окислителей, таких как H_2O или O_2 , в поток реагентов может также улучшить устойчивость катализатора к дезактивации [66]. На основании данных термодинамических расчетов для процесса углекислотной конверсии метана в присутствии O_2 было установлено, что с ростом мольного отношения $O_2:\text{CH}_4$ содержание углерода на поверхности катализатора снижается. М. Гарсия и др. [69] сообщают, что добавление небольших количеств перегретого водяного пара в смеси с CH_4 и CO_2 благоприятствует газификации образующегося в ходе реакции углерода на катализаторе $Rh\text{--}Ni/Al_2O_3$. Схожую стратегию проведения процесса углекислотной конверсии метана с использованием нескольких окислителей описывали М. Сория с соавт. [78]. Они наблюдали, что увеличение концентрации пара в потоке реагентов ингибирует реакцию водяного газа и увеличивает селективность по H_2 , уменьшая конверсию CO_2 . Изучая комбинированный процесс углекислотной конверсии метана и парового окисления CH_4 , авторы установили, что путем сочетания экзотермической реакции парового окисления метана и эндотермической реакции углекислотного риформинга метана удастся оптимизировать теплоперенос и минимизировать теплотери и энергозатраты. Несомненным преимуществом данного процесса также является то, что, изменяя состав исходной газовой смеси (O_2 и CO_2), можно получить синтез-газ с заданным мольным отношением H_2/CO в интервале $0.5\text{--}2.0$ [78]. Это также сообщается в работе [79], где показано, что добавление небольшого количества O_2 к сырью значительно увеличивает конверсию CH_4 и уменьшает образование углерода.

Использование благородных металлов и основных промоторов помогает поддерживать баланс между образованием и окислением углерода, что приводит к повышению срока службы катализатора. При этом путем подбора отношения металл/промотор и условий синтеза можно достичь высокой дисперсности активной фазы, что также позволит повысить устой-

чивость катализатора к образующемуся углероду за счет его высокой активности, коррелирующей с реакционной способностью углерода, адсорбированного на поверхности.

Катализаторы углекислотной конверсии метана

Никелевые катализаторы углекислотной конверсии метана. Традиционными катализаторами углекислотной конверсии метана являются никелевые системы на основе оксида алюминия. Существенным недостатком таких систем, ограничивающим их широкое применение, является чрезмерное образование кокса на поверхности активной фазы. Более устойчивыми к образованию кокса являются катализаторы на основе носителей основного характера. Эти материалы снижают общую кислотность катализатора, что предотвращает протекание кислотно-катализируемых реакций крекинга углеводородов. Кроме того, с ростом основности катализатора скорость активации CO_2 возрастает, что также замедляет коксообразование за счет окисления поверхностного углерода, образующегося в результате реакции разложения CH_4 . Так, при использовании в качестве носителя основных оксидов TiO_2 , CaO , MgO содержание частиц углерода на поверхности катализатора снижается за счет того, что адсорбированный CO_2 вступает во взаимодействие с углеродом согласно реакции Будуара [80–83].

В работе [84] каталитическая система $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$, состоящая из основных оксидов, проявляет большую стабильность к образованию кокса, чем традиционный катализатор $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. При низких температурах (порядка 500°C) процесс образования кокса не протекает вовсе, а при 700°C катализатор сохраняет активность в течение довольно длительного времени. При увеличении температуры до 900°C содержание кокса невелико (менее 1 мас%), а весь никель восстанавливается до металлического состояния. Также авторы выдвигают гипотезу о том, что причина дезактивации данных каталитических систем не только в осаждении углерода на активных центрах, но и в окислении Ni^0 до NiO , так как металлический Ni восстанавливает CO_2 до монооксида углерода. Вместе с тем в восстановительной атмосфере за счет образования водорода NiO может восстанавливаться до Ni^0 , т. е. катализатор регенерируется.

С целью снижения образования кокса на поверхности активной фазы катализатор $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ промотировали оксидами металлов второй группы. Введение CaO ингибировало осаждение кокса на катализаторе, однако конверсия метана снижалась

со 100 до 50% в случае проведения реакции при температуре 850°C и давлении 2 атм. Промотирование благородными металлами Rh , Pt , Pd приводит к уменьшению углеродных отложений, что позволяет сохранить стабильность катализатора при высоких температурах [85].

В работе [86] авторы продемонстрировали, что увеличение концентрации никеля в катализаторе NiMgO до 20 мас% приводит к увеличению каталитической активности и стабильности в сравнении с системами Ni/SiO_2 и $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Использование основных оксидов в качестве носителей приводит к росту активности катализаторов и их устойчивости к образованию кокса. Так, при проведении сухого риформинга при температуре $700\text{--}900^\circ\text{C}$ наибольшую активность проявил никелевый катализатор на основе $\text{CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ [87]. Максимальные значения конверсий достигались в случае содержания CeO_2 5 мас%. Добавка оксида церия (табл. 2) способствует росту дисперсности никеля и благоприятствует его восстановлению. Также благодаря основным свойствам CeO_2 углерод на поверхности катализатора реагирует с CO_2 по реакции Будуара, что приводит к уменьшению выхода кокса.

В работе [88] было изучено влияние промоторов Cr_2O_3 и La_2O_3 на активность катализатора Ni/MgO . Экспериментально установлено, что введение промоторов увеличивает устойчивость катализатора к образованию отложений углерода. Во многом это связано с тем, что промоторы увеличивают степень окисления никеля, что понижает вероятность разложения метана до углерода.

Катализаторы на основе благородных металлов. Металлы платиновой группы проявляют большую каталитическую активность в сравнении с никелевыми каталитическими системами и менее склонны к коксообразованию, обеспечивая протекание целевой

Таблица 2

Текстурные характеристики каталитических систем [87]*

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$D_{\text{Ni}}, \text{нм}$
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	145	13.5
$\text{Ni}/1 \text{ мас}\% \text{ CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	155	10.8
$\text{Ni}/5 \text{ мас}\% \text{ CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	146	9.3
$\text{Ni}/10 \text{ мас}\% \text{ CeO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$	130	6.9
Ni/CeO_2	30	—

* Разрешение на публикацию от издательства Elsevier от 19.05.2020.

реакции уже при 450°C. Их существенным недостатком, ограничивающим применение в промышленности, является высокая стоимость.

Среди нанесенных Ru- и Rh-катализаторов наибольшую активность проявляют катализаторы на основе MgO, Al₂O₃, ZrO₂. Промотирование катализатора Ni_{0.03}Mg_{0.97}O Pt, Pd или Ir (0.01 мас%) также приводит к существенному росту конверсии метана [89]. Катализаторы Rh/ γ -Al₂O₃, Pt/ZrO₂, Rh/ZrO₂ проявляют высокую каталитическую активность и стабильность в углекислотной конверсии метана при 550°C. Так, для катализатора Pt/ZrO₂ при 700°C скорость реакции углекислотной конверсии метана возрастает, а при 800°C и концентрации O₂ 14 мас% практически не изменяется. При содержании O₂ порядка 11 мас% конверсия не изменяется в течение 30 ч. В отсутствие кислорода конверсия снижается с 75 до 70%. На основании экспериментальных данных было выдвинуто предположение о том, что ZrO₂ способствует диссоциации CO₂, участвующего в окислении углерода, образующегося при диссоциации CH₄.

Ряд исследований посвящен возможности использования наночастиц Pt в качестве активной фазы катализаторов углекислотной конверсии метана [40, 90]. Установлено, что при 450°C катализаторы Pt/SiO₂ и Pt/Cr₂O₃ быстро дезактивируются, а Pt/ZrO₂ и Pt/TiO₂ сохраняют стабильность в течение 100 ч. По данным ИК-спектроскопии авторами статьи [40] установлено, что образование углерода на их поверхности в указанных условиях не происходит. Для катализатора Pt/TiO₂ характерно сильное взаимодействие металл–носитель. При этом активные центры расположены на участках связывания Pt с

поверхностью TiO₂, что подтверждается данными термопрограммируемого восстановления водородом. Схожие результаты были получены и для нанесенных Ru-катализаторов, активность которых убывает в ряду Ru/TiO₂ > Ru/Al₂O₃ > Ru/C.

Эффект сильного взаимодействия металл–носитель наблюдается также для металлов платиновой группы, нанесенных на TiO₂ [28]. Согласно данным ИК-Фурье-спектроскопии *in situ*, кислород, входящий в структуру носителя, может участвовать в активации как CH₄, так и CO₂. При взаимодействии CH₄ с M/TiO₂ (M — металлы Ni, Fe, Cu, Pt, Ir, Rh) при 500°C на поверхности образуются частицы CH_xO. Так, среди систем на основе TiO₂ максимальной активностью обладает Pt-катализатор, а на основе M/SiO₂ — Rh-катализатор.

В работе [91] изучен эффект промотирования оловом катализаторов Pt/ZrO₂ и Pt/SiO₂. При пропитке Pt/ZrO₂ солями олова активность и стабильность этой системы снижаются (рис. 5), но при изоморфном замещении атомов Pt атомами Sn удается получить активные при 800°C и стабильные катализаторы.

Влияние носителя на активность катализатора и его устойчивость к коксообразованию. Синтез высокоактивных и стабильных катализаторов, устойчивых к дезактивации, очень важен с экономической точки зрения. В качестве активной фазы могут применяться как переходные (Ni и Co), так и благородные (Rh, Ru, Pd, Pt и Ir) металлы. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана и устойчивы к образованию углерода. Катализаторы на основе Ni и Co более привлекательны в связи с их относительно низкой стоимостью. При этом активность таких систем в ряде случаев сравнима с катализаторами на основе благородных металлов, однако они подвержены быстрой дезактивации. С целью увеличения устойчивости к образованию кокса применяется промотирование систем на основе Co и Ni благородными металлами, а также используются основные носители. Роль носителя заключается в обеспечении большой удельной площади поверхности, а также дисперсности частиц металлов. Кроме того, устойчивость носителя при высоких температурах обеспечивает стабильность катализатора и предотвращает спекание активной фазы. Вместе с тем носитель обеспечивает основность (CaO, La₂O₃ и MgO), наличие координационно-ненасыщенных кислородных центров (CeO₂, CeO₂–ZrO₂ и TiO₂) и способность к восстановлению металла (CeO₂ и ZrO₂), подавляя тем самым коксообразование [21].

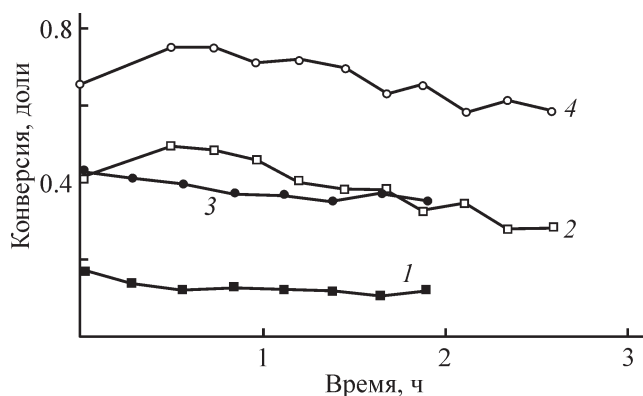


Рис. 5. Зависимость конверсии CH₄ (1, 2) и CO₂ (3, 4) от времени для Pt–Sn/ZrO₂ (1, 3) и Pt/ZrO₂ (2, 4) при 800°C [91].*

* Разрешение на публикацию от издательства Elsevier от 19.05.2020.

В работе [92] проведено систематическое исследование влияния типа носителя, в качестве которого использовались CeO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , TiO_2 , ZrO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , MgO , SiO_2 и Y_2O_3 , на активность родиевых катализаторов в углекислотной конверсии метана. Наибольшей каталитической активностью и стабильностью (табл. 3) обладают катализаторы $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Rh/MgO . Это обусловлено сильным взаимодействием металл–носитель, приводящим к образованию однородных твердых растворов типа шпинелей, таких как MgRh_2O_4 , образование которых было доказано методами термопрограммируемого восстановления водородом и рентгеновской дифракции. В случае применения основных оксидов в качестве носителей катализатор на основе Nb_2O_5 проявлял низкую активность, а при использовании ZrO_2 и CeO_2 необходима предварительная активация.

Детально влияние носителя на активность катализаторов углекислотной конверсии метана изучено в работе [62]. Катализатор $\text{Ni}/\text{MgO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отличие от $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ сохранял стабильность в течение 10 ч, после чего постепенно дезактивировался. В случае $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ по истечении указанного времени активность сохранялась на прежнем уровне. Авторы связывают это с тем, что шпинель MgAl_2O_4 препятствовала переходу Ni или NiO в неактивную форму NiAl_2O_4 за счет сильного взаимодействия Ni с MgAl_2O_4 , что также предотвратило дезактивацию катализатора ввиду спекания активной фазы.

В работе [93] продемонстрирован синергический эффект биметаллических катализаторов. Результаты хемосорбции CO для моно- и биметаллических катализаторов на основе переходных металлов показали, что в случае $\text{Ni}-\text{Co}$ систем дисперсность металла по данным просвечивающей электронной микроскопии на 25% выше, чем для монометаллических Ni - или Co -катализаторов.

Таким образом, варьируя состав металлической фазы и подбирая кислотность носителя, можно добиться сильного связывания металл–носитель, обеспечивающего высокую дисперсность активной фазы и, как следствие, высокой активности и устойчивости катализатора к коксообразованию.

Роль основных центров катализаторов углекислотной конверсии метана. Образование углерода в результате разложения CH_4 происходит преимущественно на кислотных центрах катализатора. Поддержание оптимального отношения кислотных/основных центров является ключевым фактором увеличения стабильности катализаторов углекислотной конверсии метана. Оксиды щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве

промоторов катализаторов углекислотной конверсии метана. Их введение снижает кислотность носителя и тем самым снижает долю реакций крекинга метана, приводящих к образованию кокса. Повышение основности катализатора также ускоряет активацию молекул CO_2 , вовлекая их в реакцию, обратную ре-

Таблица 3

Активность каталитических систем в реакции сухого риформинга метана [92]*

Катализатор	CO_2/CH_4	Конверсия, %	Температура, °C
Ni/NaY	1:1	84	600
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	36	600
Ni/SiO_2	1:1	14	600
Pd/NaY	1:1	29	600
Pt/NaY	1:1	56	600
$\text{KNiCa}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	17	650
$\text{KNiCa}/\text{SiO}_2$	1:1	21	650
KNiCa/ZSI	1:1	78	650
Rh/TiO_2	1:1	88	620
Rh/SiO_2	1:1	5	620
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	85	620
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	85	777
$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	73	777
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	65	777
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	87	777
$\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	87	777
CoMgO/C	1:1	68	650
$\text{Ni}/\text{CaO}-\text{MgO}$	1:1	80	850
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	85	800
$\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1:1	83	800
$\text{Ru}/\text{Eu}_2\text{O}_3$	1:1	75	650
$\text{Ir}/\text{Eu}_2\text{O}_3$	1:1	88	727
Ru/MgO	1:1	90	690
Rh/MgO	1:1	88	690
Pt/MgO	1:1	85	690
Pd/MgO	1:1	84	690
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.38:1	100	940
$\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	2.38:1	86	938
$\text{Ni}/\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$	2.01:1	88	938
$\text{Ni}/\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$	2.01:1	100	950

* Разрешение на публикацию от издательства American Chemical Society от 19.05.2020.

акции Будуара, что обеспечивает окисление поверхностного углерода до CO и ингибирует тем самым коксообразование [94].

В работе [95] изучена активность никелевых катализаторов на основе цеолита, промотированных щелочными и щелочноземельными металлами. Добавление K_2O и CaO в качестве промоторов позволило существенно увеличить стабильность катализаторов. Так, наибольшую активность в углекислотной конверсии метана наряду с высокой стабильностью показал образец Ni/Al_2O_3 , промотированный MgO . Добавление небольших количеств CaO также приводило к росту активности $Ni/CaO/\gamma-Al_2O_3$ катализаторов, и, как следствие, конверсия CO_2 возрастала.

Авторы [96] исследовали промотированные CaO или MgO никелевые и кобальт-никелевые катализаторы на основе оксида алюминия. Было установлено, что добавление основных оксидов улучшает сорбционные свойства катализаторов по отношению к H_2 и CO_2 . Промотирование оксидом магния MgO приводило к тому, что восстановление активной металлической фазы происходило лишь при температурах выше $600^\circ C$, что связано с сильным взаимодействием MgO с Ni и Co и негативно сказывалось на конверсии метана.

Особенности восстановления активной фазы катализаторов углекислотной конверсии метана. Зачастую перед проведением реакции углекислотной конверсии метана необходима стадия активации катализатора для восстановления исходных оксидов до активной металлической фазы. При этом степень восстановления определяет количество доступных активных центров катализатора. В некоторых случаях слишком сильное взаимодействие между металлом и носителем обуславливает необходимость жестких условий для проведения восстановления. В противном случае возможно образование неактивной фазы или недостаточного количества активных центров.

В работе [97] изучено влияние ZrO_2 на активность катализатора Ni/Al_2O_3 . Было обнаружено, что степень восстановления NiO , нанесенного на $Al_2O_3-ZrO_2$, достигала 0.9, в то время как для NiO на основе Al_2O_3 она не превышала 0.7. Введение основного ZrO_2 благоприятствовало восстановлению активной металлической фазы NiO до металлического Ni . Кроме того, ZrO_2 предотвращал образование неактивной шпинели $NiAl_2O_4$, что является важным фактором, определяющим степень образования кокса на поверхности катализатора.

Авторы [98] протестировали катализатор $NiO-MgO$ в реакции риформинга и отметили, что данный

катализатор было трудно активировать при температуре реакции $800^\circ C$. Было обнаружено, что добавление небольшого количества Pt (0.1 мас%) позволяет несколько снизить температуру предварительной обработки H_2 благодаря склонности Pt к восстановлению. Pt -Содержащий катализатор Ni/Al_2O_3 проявил большую активность в углекислотной конверсии метана в сравнении с Pt/Al_2O_3 и Ni/Al_2O_3 .

Влияние текстурных характеристик на активность катализаторов углекислотной конверсии метана. Упорядоченные мезопористые оксиды кремния используются в различных областях катализа благодаря их высокой удельной площади поверхности. Однако их упорядоченная структура, обеспечивающая уникальные свойства носителей, разрушается при высоких температурах. В связи с этим активно разрабатываются методы, позволяющие увеличить термическую и механическую прочность силикатных мезоразмерных носителей.

В работе [99] изучали активность никелевых катализаторов на основе цеолита ZSM-5. Было установлено, что активность таких систем в реакции углекислотной конверсии метана прямо пропорциональна содержанию доступных активных центров, количество которых было оценено по данным импульсной хемосорбции H_2 . Необходимо отметить, что данный катализатор характеризуется большей стабильностью по сравнению с Ni/SiO_2 .

Авторы [100] синтезировали упорядоченные мезопористые трехкомпонентные оксиды $NiO-CaO-Al_2O_3$ и показали, что данные катализаторы обладают высокой удельной площадью поверхности, а также термически стабильны. Активность никелевых катализаторов на основе SANR-H, полученного из природного галлуазита, была изучена в работе [101]. Наиболее высокие конверсия и селективность по целевым продуктам были достигнуты при использовании катализатора $Ni/SANR-H$, носитель для которого был получен путем прокаливания галлуазита при $1000^\circ C$, что обеспечило образование высокодисперсной металлической фазы. Вместе с тем данный катализатор оказался наиболее устойчивым к отложению углерода и спеканию частиц активного компонента, чем катализатор на основе традиционного оксида алюминия, полученный путем пропитки носителя по влагеомкости.

Промышленные технологии процесса углекислотной конверсии метана

Для углекислотной конверсии метана применяются в основном никелевые катализаторы торговых ма-

рок ГИАП-3, ГИАП-8, КСП-2, ГИАП-16. Катализатор ГИАП-16, активный при давлениях до 4 МПа, получают путем механического смешения оксидов алюминия, бария и кальцийалюминатного цемента (талюма) с последующей пропиткой раствором соли никеля. Затем следуют стадии полусухого таблетирования, гидротермальной обработки и прокаливания при 380°C.

В интервале давлений 2.0–2.5 МПа и объемной скорости подачи до 1000 ч⁻¹ применяют как смешанный катализатор ГИАП-16, так и катализаторы повышенной активности ГИАП-8 (8 мас% NiO, 92 мас% Al₂O₃) и КСН-2 (15 мас% Ni, 83 мас% Al₂O₃, 3 мас% CaO, 1 мас% MgO). Отметим, что в катализаторах зарубежных компаний содержатся те же компоненты, но в других количественных соотношениях. Катализатор RKS-2 (Haldor Topsoe, Дания): NiO — 8–10 мас%, Al₂O₃ — 62–64 мас%, MgO — 27–29 мас%; ВС (BASF, Германия): NiO — 8–10 мас%, Al₂O₃ — 2–3 мас%, MgO — 84–88 мас%. Данные катализаторы используют в шахтных реакторах. Шахтный реактор углекислотной конверсии метана представляет собой вертикальный аппарат, внутри которого загружен катализатор. На вход реактора подается смесь из природного газа, диоксида углерода и кислорода. Такой тип аппаратов используется для реализации одновременно экзо- и эндотермических процессов. Обе функции в шахтном реакторе обеспечиваются за счет сжигания части сырья, вследствие чего выделившееся тепло используется для углекислотной конверсии метана. Шахтный реактор в промышленности чаще всего используется в парокислородной или пароуглекислотной конверсии метана. В трубчатых реакторах применяют RKS-1 (Haldor Topsoe, Дания): NiO — 16–18 мас%, Al₂O₃ — 57–59 мас%, MgO — 24–26 мас% [103].

Все лабораторные исследования процесса углекислотной конверсии метана проводятся в реакторах с неподвижным или псевдоожиженным слоем катализатора (рис. 6) [104].

При реализации процесса сухого риформинга метана в реакторе с неподвижным слоем катализатора возможна послойная загрузка катализатора. Так, в работе [104] предлагается использовать в качестве катализаторов верхнего слоя композиции NiAl₂O₄ и NiO/Al₂O₃, обеспечивающие разложение метана, а в нижем слое — катализатор, содержащий в качестве активной фазы Ni⁰, обеспечивающий селективность по целевым продуктам.

Стабильность работы и высокая скорость массопереноса достигается в реакторах с псевдоожиженным слоем катализатора. В таком реакторе происходит

полное восстановление оксидной фазы катализатора и регенерация активных центров, так как идет постоянная рециркуляция частиц катализатора через реактор и зону восстановления.

На настоящий момент наиболее перспективными технологиями углекислотной конверсии метана являются процессы Calcor и SPARG (рис. 7), которые частично позволяют решить проблему чрезмерного образования кокса на поверхности катализатора [105, 106]. Первый проводится при низком давлении и высокой температуре. Процесс оптимизируется с целью уменьшения содержания водорода в составе газовой смеси. Реакция проводится в избытке углекислого газа. При этом в реакционной смеси не должно содержаться сероводорода. Ввиду сильной эндотермичности реакции углекислотной конверсии метана часть природного газа используется в качестве топлива, которое нагнетается вместе с воздухом в инжекционную горелку. В результате смесь метана и диоксида углерода пропускают через нагретый трубчатый реактор, обогреваемый открытым пламенем. Пламя образуется за счет горения топлива (метана) и остаточного газа от очистки CO. Синтез-газ затем может быть сжат, а CO — очищен через мембраны. Мольный состав синтез-газа на выходе — H₂/CO = 0.42/1.

Процесс SPARG (опытно-промышленная установка находится в г. Хьюстон, США), разработанный

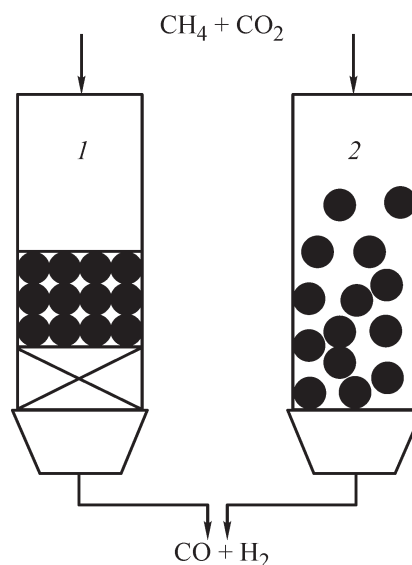


Рис. 6. Варианты процесса углекислотной конверсии метана в реакторе с неподвижным (1) и псевдоожиженным (2) слоем катализатора [102].*

* Разрешение на публикацию от издательства John Wiley and Sons от 19.05.2020.

компанией Haldor Topsoe, основан на принципе «промотирование путем отравления». Отложение углерода на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавляется путем пассивации H_2S , который подается вместе с потоком газовой смеси метана и диоксида углерода. Предполагается, что сера препятствует образованию больших агломератов частиц углерода и тем самым замедляет процесс образования кокса значительно более существенно, чем реакцию углекислотной конверсии метана. Согласно данной технологии, поток нагревается при сгорании топлива и остаточного газа в смеси с воздухом. Параллельно в реактор подается пар для контроля процесса отложения кокса и мольного отношения H_2/CO , которое может варьироваться в интервале 0.7–1.9. Процесс применяется для получения синтез-газа, обогащенного CO , и восстановления железных руд.

Масштабной реализации процесса углекислотной конверсии метана препятствует высокая энергозатратность. С целью снижения энергозатрат многие крупные компании (Haldor Topsoe, BASF, Air Liquids и др.) используют комбинации различных методов конверсии природного газа. Чаще всего это совмещение процессов паровой и углекислотной конверсии метана или сухого риформинга с парциальным окислением метана.

Компанией Haldor Topsoe (Дания) предложен реактор автотермического риформинга метана. Для многих современных крупнотоннажных процессов используют технологию автотермического риформинга SynCOR™Топсе (ранее известную как ATR).

К преимуществам данной технологии относятся: высокая производительность за один проход, низкие эксплуатационные затраты, сниженный объем выбросов, операционная готовность выше 99%, простота и надежность эксплуатации.

Технология SynCOR™ позволяет добиться высокой степени превращения сырья за один проход. Установки SynCOR™ работают при мольном отношении пар/углерод порядка 0.6. Получаемый синтез-газ находит применение в технологиях по производству аммиака, метанола, жидких углеводородов (рис. 8) (GTL).

Согласно технологической схеме, природный газ предварительно подогревается в конвекционной камере печи за счет тепла отходящих газов и затем направляется на очистку от сернистых соединений сначала в реактор гидрирования с целью превращения всех S-содержащих соединений в сероводород, а затем в реактор с оксидом цинка, где поглощается весь H_2S . Гидроочищенное углеводородное сырье смешивается с водяным паром и поступает в реактор предриформинга. Затем полупрореагировавшее сырье проходит через радиантные трубы печи, где нагревается до необходимой температуры процесса и поступает в реактор автотермической конверсии, куда также подается кислород. Как правило, автотермический риформинг протекает в более жестких условиях, чем традиционное парциальное окисление, поэтому оборудование и катализаторы отличаются особой термостойкостью. Современное оборудование Haldor

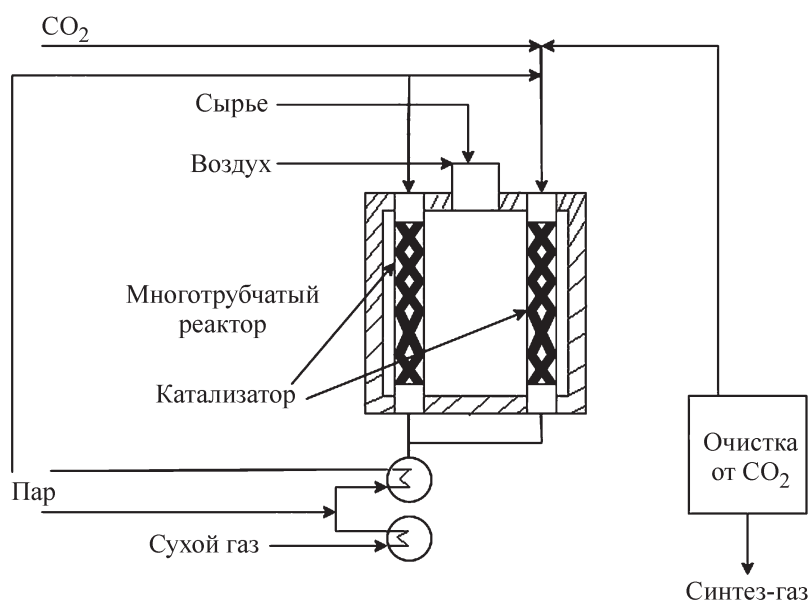


Рис. 7. Технологическая схема процесса углекислотной конверсии метана SPARG, Haldor Topsoe (рисунок адаптирован из работы [105]).

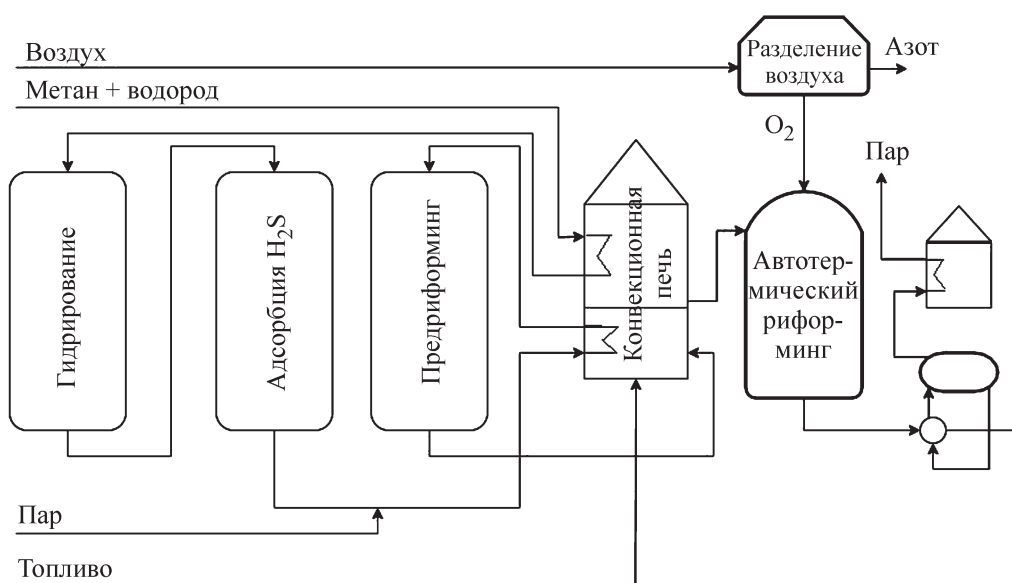


Рис. 8. Принципиальная технологическая схема получения синтез-газа путем автотермической конверсии метана (Haldor Topsoe) (при создании рисунка использована информация электронных ресурсов компании Topsoe*).

Topsoe включает технологическую горелку, которая обеспечивает интенсивное горение без образования сажи, безопасность работы, равномерное смешивание и эффективную термическую конверсию.

Таким образом, осуществление углекислотной конверсии метана в традиционных реакторах с неподвижным слоем катализатора сопряжено с рядом проблем: используемые катализаторы склонны к образованию кокса на активной поверхности; для достижения высоких степеней превращения сырья требуется большая масса катализатора; большие энергозатраты, связанные с эндотермичностью реакции; низкая степень использования внутренней поверхности пор катализатора (для углекислотной конверсии метана она составляет порядка 6%).

Заключение

Разработка процесса углекислотной конверсии метана имеет огромное значение как с экологической, так и с экономической точек зрения. Вовлечение диоксида углерода в технологический процесс позволит, с одной стороны, существенно сократить его выбросы в атмосферу, а с другой — получать продукты нефтехимии с высокой добавленной стоимостью, а также компоненты товарных топлив. Одной из основных проблем, ограничивающих наращивание технологических мощностей процесса углекислотной конверсии метана, является отсутствие активных катализа-

торов, устойчивых к образованию кокса и спеканию под действием высоких температур. Разработка высокоактивных и стабильных катализаторов, устойчивых к дезактивации, является одной из наиболее актуальных задач нефтехимии.

Эффективность процесса (конверсия метана и диоксида углерода) зависит от совокупности факторов, среди которых особую роль играют температура, давление, состав газовой смеси, объемная скорость подачи сырьевой газовой смеси. Данные параметры определяют механизм реакции, влияют на протекание побочных процессов (реакция водяного газа, коксообразования), конверсию исходного сырья и состав получаемой смеси H₂/CO. Ввиду эндотермичности реакции сухого риформинга метана процесс целесообразно проводить при высоких температурах. Оптимальный интервал составляет 700–900°C. Нижняя граница обусловлена стабильностью молекул метана и диоксида углерода, энергия активации которых достаточно высока. При температуре выше 900°C происходит чрезмерное образование кокса на поверхности катализатора, которое можно предотвратить, варьируя состав газовой смеси. Так, увеличение доли CO или O₂ в реакционной смеси благоприятствует окислению кокса. Подача водяного пара в реактор в смеси с CH₄ и CO₂ благоприятствует газификации углекислотной конверсии метана в присутствии O₂.

Активность катализатора и его устойчивость к дезактивации определяются как составом активной

* <https://www.topsoe.com/ru/products/equipment/syncortm-reaktor-avtotermiteskogoriforminga>

фазы, так и свойствами носителя, отвечающими за активацию молекул метана и диоксида углерода, определяющих протекание побочных реакций и коксообразование. Для большинства катализаторов углекислотной конверсии метана, за исключением тех, которые имеют инертные носители, реализуются параллельные процессы активации молекул метана и диоксида углерода на активных центрах носителя и металлической фазы, а координация промежуточных соединений происходит в местах связывания металла с носителем. На металлических центрах носителя происходит диссоциация молекулы CH_4 с образованием углерода и активного водорода, который может либо десорбироваться, либо реагировать с адсорбированными на основных центрах носителя молекулами CO_2 с образованием CO и H_2O по реакции конверсии водяного газа. Поверхностный углерод может окисляться до CO , что препятствует образованию кокса и дезактивации катализатора. CO_2 также может претерпевать диссоциативную адсорбцию с образованием монооксида углерода и координационно-ненасыщенных кислородных вакансий, также благоприятствующих окислению поверхностного углерода до CO . Существенно, что в большинстве случаев активация метана является лимитирующей стадией процесса.

Также роль носителя заключается в обеспечении большой удельной площади поверхности, а также дисперсности частиц металлов. Устойчивость носителя при высоких температурах обеспечивает стабильность катализатора и предотвращает спекание активной фазы.

Важной характеристикой носителя является не только его удельная площадь поверхности, но и кислотность/основность. Поддержание оптимального отношения кислотных/основных центров является ключевым фактором увеличения стабильности катализаторов углекислотной конверсии метана. От кислотных и основных свойств носителя также зависит сила связывания металла с поверхностью, а следовательно, и дисперсность активной фазы, определяющая активность катализатора. Кроме того, в случае сильного взаимодействия металла с поверхностью носителя предотвращается спекание активной фазы, что также обеспечивает стабильность катализатора. Вместе с тем необходимо учитывать, что слишком сильное взаимодействие металла с носителем может вызывать сложности, связанные с восстановлением оксидной фазы катализаторов до металлической, или приводить к образованию неактивных частиц. В качестве носителей катализаторов чаще всего применяются оксиды кремния, алюминия, магния, цезия, циркония, титана, лантана, алюмоникелевые,

алюмомагниевого, никель-лантановые шпинели. При этом возможно также использование смешанных оксидов NiO-MgO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}_2\text{O}_2$ и т. д. Перспективными носителями катализаторов являются композиты на основе оксидов кремния и алюминия.

В качестве активной фазы могут применяться как переходные (Ni и Co), так и благородные (Rh , Ru , Pd , Pt и Ir) металлы. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую каталитическую активность в реакции углекислотной конверсии метана и устойчивы к образованию углерода. Катализаторы на основе Ni и Co широко изучаются в связи с их относительно низкой стоимостью, причем их активность в ряде случаев сравнима с катализаторами на основе благородных металлов, однако они подвержены быстрой дезактивации. При этом возможно использование катализаторов на основе переходных металлов, промотированных Pt или Rh . Такие каталитические системы, как правило, более активны и менее склонны к образованию кокса на поверхности активной фазы.

Финансирование работы

Работы проведены при финансовой поддержке государства в лице Министерства науки и высшего образования РФ; уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60719X0296.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии, в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данном обзоре.

Информация об авторах

Недоливко Владимир Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8485-8906>

Засыпалов Глеб Олегович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Вутолкина Анна Викторовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9014-0909>

Гущин Павел Александрович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4788-9137>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Егзарьянц Сергей Владимирович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9160-4050>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Глотов Александр Павлович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Список литературы

- [1] Sokolov S., Kondratenko E. V., Pohl M. M., Barkschat A., Rodemerck U. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ supported Ni catalyst // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2012. V. 113–114. P. 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035>
- [2] Maestri M., Vlachos D. G., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. A C1 microkinetic model for methane conversion to syngas on $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ // *AIChE J.* 2009. V. 55. N 4. P. 993–1008. <https://doi.org/10.1002/aic.11767>
- [3] Naidja A., Krishna C. R., Butcher T., Mahajan D. Cool flame partial oxidation and its role in combustion and reforming of fuels for fuel cell systems // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2003. V. 29. P. 155–191. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(03\)00018-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(03)00018-2)
- [4] Olah G. A., Goepfert A., Czaun M., Mathew T., May R. B., Prakash G. K. S. Single step bi-reforming and oxidative bi-reforming of methane with steam and carbon dioxide to metgas for methanol synthesis // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 8720–8729. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02029>
- [5] Yu M., Zhu K., Liu Z., Xiao H., Deng W., Zhou X. Carbon dioxide reforming of methane over promoted $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ (111) platelet catalyst derived from solvothermal synthesis // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2014. V. 148. P. 177–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.046>
- [6] Yu M., Zhu Y.A., Lu Y., Tong G., Zhu K., Zhou X. The promoting role of Ag in Ni-CeO_2 catalyzed $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ dry reforming reaction // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2015. V. 165. P. 43–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.066>
- [7] Gould T. D., Izar A., Weimer A. W., Falconer J. L., Medlin J. W. Stabilizing Ni catalysts by molecular layer deposition for harsh, dry reforming conditions // *ACS Catal.* 2014. V. 4. P. 2714–2717. <https://doi.org/10.1021/cs500809w>
- [8] Sternberg A., Jens C. M., Bardow A. Life cycle assessment of CO_2 -based C1-chemicals // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 2244–2259. <https://doi.org/10.1039/c6gc02852g>
- [9] Ewbank J. L., Kovarik L., Kevlin C. C., Sievers C. Carbon dioxide reforming for synthesis gas and hydrogen products // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 885–896. <https://doi.org/10.1039/c3gc41782d>
- [10] Aramouni N. A. K., Touma J. G., Tarboush B. A., Zeaiter J., Ahmad M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. P. 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- [11] Arora S., Prasad R. An overview on dry reforming of methane: Strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 108668–108688. <https://doi.org/10.1039/C6RA20450C>
- [12] Nagaoka K. Titania supported ruthenium as a coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane // *Catal. Commun.* 2001. V. 2. P. 255–260. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(01\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00043-7)
- [13] Brungs A. J., York A. P. E., Claridge J. B., Márquez-Alvarez C., Green M. L. H. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts // *Catal. Lett.* 2000. V. 70. N 3–4. P. 117–122. <https://doi.org/10.1023/A:1018829116093>
- [14] Wang S., Lu G. Q., Millar G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art // *Energy Fuels*. 1996. V. 10. P. 896–904. <https://doi.org/10.1021/ef950227t>
- [15] Araujo G. C., de Lima S. M., de Assaf J. M., Peña M. A., Fierro, J. L. G., do Carmo Rangel M. Catalytic evaluation of perovskite-type oxide $\text{LaNi}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_3$ in methane dry reforming // *Catal. Today*. 2008. V. 133. P. 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.049>
- [16] Kehres J., Jakobsen J. G., Andreasen J. W., Wagner J. B., Liu H., Molenbroek A., Vegge T. Dynamical properties of a $\text{Ru}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ catalyst during reduction and dry methane reforming // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. N 40. P. 21407–21415. <https://doi.org/10.1021/jp3069656>
- [17] Jang W. J., Jeong D. W., Shim J. O., Kim H. M., Roh H. S., Son I. H., Lee S. J. Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // *Appl. Eng.* 2016. V. 173. P. 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>
- [18] Nikoo M. K., Amin N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 3. P. 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>
- [19] Li Y., Wang Y., Zhang X., Mi Z. Thermodynamic analysis of auto-thermal steam and CO_2 reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Eng.* 2008. V. 33. N 10. P. 2507–2514. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.051>
- [20] Jang W. J., Shim J. O., Kim H. M., Yoo S. Y., Roh H. S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic // *Catal. Today*. 2019. V. 324. P. 15–26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>

- [21] Крылов О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // Рос. хим. журн. 2000. Т. 46. № 1. С. 19–33.
- [22] Aboonaser Shiraz M. H., Rezaei M., Meshkani F. Ni catalysts supported on nano-crystalline aluminum oxide prepared by a microemulsion method for dry reforming // Res. Chem. Intermed. 2016. V. 42. N 8. P. 6627–6642.
<https://doi.org/10.1007/s11164-016-2485-z>
- [23] Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 22. P. 7813–7837.
<https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>
- [24] Tomishige K., Nurunnabi M., Maruyama K., Kunimori K. Effect of oxygen addition to steam and dry reforming of methane on bed temperature profile over Pt and Ni catalysts // Appl. Catal. A. 2004. V. 85. P. 1103. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.10.014>
- [25] Izquierdo U., Barrio V. L., Requies J., Cambra J. F., Güemez M. B., Arias P. L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. N 18. P. 7623–7631. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>
- [26] Faroldi B., Bosko M. L., Munera J., Lombardo E., Cornaglia L. Comparison of Ru/La₂O₂CO₃ performance in two different membrane reactors for hydrogen production // Catal. Today. 2013. V. 213. P. 135–144.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.02.024>
- [27] Pakhare D., Shaw C., Haynes D., Shekhawat D., Spivey J. Effect of reaction temperature on activity of Pt- and Ru-substituted lanthanum zirconate pyrochlores (La₂Zr₂O₇) for dry (CO₂) reforming of methane (DRM) // J. CO₂ Util. 2013. V. 1. P. 37–42.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2013.04.001>
- [28] Bitter J. H., Seshan K., Lercher J. A. On the contribution of X-ray absorption spectroscopy to explore structure and activity relations of Pt/ZrO₂ catalysts for CO₂/CH₄ reforming // Top. Catal. 2000. V. 10. P. 295–305.
<https://doi.org/10.1023/A:1019149025242>
- [29] Wei J. Structural requirements and reaction pathways in methane activation and chemical conversion catalyzed by rhodium // J. Catal. 2004. V. 225. N 1. P. 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.09.030>
- [30] Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh) promoted Ni catalysts // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. V. 31. P. 555–561.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
- [31] Yamaguchi A., Iglesia E. Catalytic activation and reforming of methane on supported palladium clusters // J. Catal. 2010. V. 274. N 1. P. 52–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.06.001>
- [32] Munera J., Irusta S., Cornaglia L., Lombardo E., Vargascasar D., Schmal M. Kinetics and reaction pathway of the CO₂ reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid // J. Catal. 2007. V. 245. P. 25–34.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.008>
- [33] Wang H. Y., Ruckenstein E. CH₄/CD₄ isotope effect and the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/γ-Al₂O₃ // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. N 51. P. 11327–11331.
<https://doi.org/10.1021/jp992348q>
- [34] Buyevskaya O. V., Wolf D., Baerns M. Rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H₂. Transient studies on its mechanism // Catal. Lett. 1994. V. 29. N 1–2. P. 249–260.
<https://doi.org/10.1007/BF00814271>
- [35] Nielsen B., Luntz A. C., Holmblad P. M., Chorkendorff I. Activated dissociative chemisorption of methane on Ni(100): A direct mechanism under thermal conditions? // Catal. Lett. 1995. V. 32. N 1–2. P. 15–30. <https://doi.org/10.1007/BF00806098>
- [36] Zhang Z., Verykios X. E. Mechanistic aspects of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni catalysts // Catal. Lett. 1996. V. 38. N 3–4. P. 175–179.
<https://doi.org/10.1007/BF00806565>
- [37] Lisi L., Bagnasco G., Ciambelli P., De Rossi S., Porta P., Russo G., Turco M. Perovskite-type oxides // J. Solid State Chem. 1999. V. 146. N 1. P. 176–183.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8327>
- [38] Ferreira-Aparicio P., Fernandez-Garcia M., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. Evaluation of the role of the metal-support interfacial centers in the dry reforming of methane on alumina-supported rhodium catalysts // J. Catal. 2000. V. 190. N 2. P. 296–308.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2752>
- [39] Ruckenstein E., Hu Y. H. Role of lattice oxygen during CO₂ reforming of methane over NiO/MgO solid solutions // Catal. Lett. 1998. V. 51. P. 183–185.
<https://doi.org/10.1023/A:1019030311127>
- [40] Bradford M. C., Albert Vannice M. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄ // Catal. Today. 1999. V. 50. N 1. P. 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00465-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00465-9)
- [41] Lucrédio A. F., Assaf J. M., Assaf E. M. Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support // Appl. Catal. A: General. 2011. V. 400. N 1–2. P. 156–165.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.035>
- [42] Erdohelyi A. Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported Rh catalysts // J. Catal. 1993. V. 141. N 1. P. 287–299.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1136>
- [43] Qian L., Ren Y., Yu H., Wang Y., Yue B., He H. Controlled atmosphere ¹³C and ¹H MAS NMR study of reforming route of methane with carbon dioxide

- over Rh/SBA-15 // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 401. N 1–2. P. 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.05.004>
- [44] Guo J., Lou H., Mo L., Zheng X. The reactivity of surface active carbonaceous species with CO₂ and its role on hydrocarbon conversion reactions // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2010. V. 316. N 1–2. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.09.023>
- [45] Van Keulen A. N. J., Seshan K., Hoebink J. H. B. J., Ross J. R. H. TAP investigations of the CO₂ reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ // *J. Catal.* 1997. V. 166. N 2. P. 306–314. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1539>
- [46] Tsipouriari V. A., Verykios X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst // *Catal. Today*. 2001. V. 64. N 1–2. P. 83–90. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00511-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00511-3)
- [47] Wang H., Ruckenstein E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 204. N 1. P. 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)
- [48] Ferreira-Aparicio P., Rodríguez-Ramos I., Anderson J., Guerrero-Ruiz A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts // *Appl. Catal.* 2000. V. 202. P. 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00525-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1)
- [49] Stagg-Williams S. M., Noronha F. B., Fendley G., Resasco D. Reforming of CH₄ over Pt/ZrO₂ catalysts promoted with La and Ce oxides // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 2. P. 240–249. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2939>
- [50] Maestri M., Vlachos D., Beretta A., Groppi G., Tronconi E. Steam and dry reforming of methane on Rh: Microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models // *J. Catal.* 2008. V. 259. P. 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.008>
- [51] Barbier J. Deactivation of reforming catalysts by coking — a review // *Appl. Catal.* 1986. V. 23. N 2. P. 225–243. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81294-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81294-4)
- [52] Pant B., Stagg-Williams S. M. Investigation of the stability of Pt/LaCoO₃ during high temperature reforming reactions // *Catal. Commun.* 2004. V. 5. P. 305–309. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.03.009>
- [53] Cui Y., Zhang H., Xu H., Li W. Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/Al₂O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism // *Appl. Catal.* 2007. V. 318. P. 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.044>
- [54] Topalidis A., Petrakis D. E., Ladavos A., Loukatzikou L. A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.5%Pt/SrTiO₃ catalysts // *Catal. Today*. 2007. V. 127. N 1–4. P. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.04.015>
- [55] Erdöhelyi A., Cserényi J., Papp E., Solymosi F. Catalytic reaction of methane with carbon dioxide over supported palladium // *Appl. Catal. A: General*. 1994. V. 108. N 2. P. 205–219. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)85071-2](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)85071-2)
- [56] Richardson J. T., Paripatyadar S. A. Carbon dioxide reforming of methane with supported rhodium // *Appl. Catal.* 1990. V. 61. N 1. P. 293–309. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82152-1](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82152-1)
- [57] Özkara-Aydinoğlu S., Aksoylu A. E. CO₂ reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalysts: Effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. N 4. P. 2950–2959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.080>
- [58] Özkara-Aydinoğlu S., Erhan Aksoylu A. A comparative study on the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt–Ni/Al₂O₃ catalyst: Effect of Pt/Ni // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 215–216. P. 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.034>
- [59] Quiroga M. M., Castro Luna A. E. Kinetic analysis of rate data for dry reforming // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 5265–5270. <https://doi.org/10.1021/ie061645w>
- [60] Luo J. Z., Yu Z. L., Ng C. F., Au C. T. CO₂/CH₄ reforming over Ni–La₂O₃/5A: An investigation on carbon deposition and reaction // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 2. P. 198–210. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2941>
- [61] Mark M. F., Maier W. F., Mark F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane // *Chem. Eng. Technol.* 1997. V. 20. N 6. P. 361–370. <https://doi.org/10.1002/ceat.270200602>
- [62] Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels // *Appl. Catal. A*. 2004. V. 273. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.014>
- [63] Souza M. M. V., Aranda D. A., Schmal M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ // *J. Catal.* 2001. V. 204. N 2. P. 498–511. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3398>
- [64] Foo S. Y., Cheng C. K., Nguyen T. H., Adesina A. A. Oxidative CO₂ reforming of methane on alumina-supported Co–Ni catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 21. P. 10450–10458. <https://doi.org/10.1021/ie100460g>
- [65] Kohn M. P., Castaldi M. J., Farrauto R. J. Auto-thermal and dry reforming of landfill gas over a Rh/γ-Al₂O₃ monolith catalyst // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2010. V. 94. N 1–2. P. 125–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.10.029>
- [66] Chettapongsaphan C., Charojrochkul S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N. Catalytic H₂O and CO₂ reforming of CH₄ over perovskite-based La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.9}Ni_{0.1}O₃: Effects of pre-treatment and

- co-reactant/CH₄ on its reforming characteristics // *Appl. Catal. A*. 2010. V. 386. P. 194–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.07.053>
- [67] Koubaisy B., Pietraszek A., Roger A. C., Kiennemann A. CO₂ reforming of methane over Ce–Zr–Ni–Me mixed catalysts // *Catal. Today*. 2010. V. 157. N 1–4. P. 436–439. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.01.050>
- [68] García-Diéguez M., Pieta I. S., Herrera M. C., Larrubia M. A., Alemany L. J. Nanostructured Ni-based catalysts for CO₂-reforming of // *J. Catal.* 2010. V. 270. P. 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.010>
- [69] Garcia-Dieguez M., Pieta I. S., Herrera M. S., Larrubia M. A., Alemany L. J. Rh–Ni nanocatalysts for the CO₂ and CO₂ + H₂O reforming of methane // *Catal. Today*. 2011. V. 172. P. 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.02.012>
- [70] Wu J. C. S., Chou H. C. Bimetallic Rh–Ni/BN catalyst for methane reforming with // *Chem. Eng. J.* 2009. V. 148. N 2–3. P. 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.011>
- [71] Gallego G. S., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Florez E., Mondragón F. Dry reforming of methane over perovskites used as catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 334. N 1–2. P. 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.10.010>
- [72] Tao K., Zhang Y., Terao S., Tsubaki N. Development of platinum-based bimodal pore catalyst for CO₂ reforming of CH₄ // *Catal. Today*. 2010. V. 153. P. 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.061>
- [73] Bhavani A. G., Kim W. Y., Kim J. Y., Lee J. S. Improved activity and coke resistance by promoters of nanosized trimetallic catalysts for auto-thermal carbon dioxide reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2013. V. 450. P. 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.10.008>
- [74] Ghelamallah M., Granger P. Impact of barium and lanthanum incorporation to supported Pt and Rh on α -Al₂O₃ in the dry reforming of methane // *Fuel*. 2012. V. 97. P. 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.068>
- [75] Haynes D. J., Campos A., Berry D. A., Shekhawat D., Roy A., Spivey J. J. Catalytic partial oxidation of a diesel surrogate fuel using an Ru-substituted pyrochlore // *Catal. Today*. 2010. V. 155. P. 84–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.03.025>
- [76] Stagg-Williams S. M., Soares R., Romero E., Alvarez W. E. Metal-support interaction on Pt/ZrO₂ catalysts for the CO₂ reforming of CH₄ // *Elsevier*. 2000. V. 130. P. 3663–3668. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80592-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80592-3)
- [77] Kharton V., Marques F. M. Mixed ionic–electronic conductors: Effects of ceramic microstructure on transport properties // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2002. V. 6. N 3. P. 261–269. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00033-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00033-5)
- [78] Soria M. A., Mateos-Pedrero C., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru/ZrO₂–La₂O₃ catalyst at low temperature // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. N 23. P. 15212–15220. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.08.117>
- [79] McGuire N. E., Sullivan N. P., Deutschmann O., Zhu H., Kee R. J. Dry reforming of methane in a stagnation-flow reactor using Rh supported on strontium-substituted hexaluminate // *Appl. Catal. A: General*. 2011. V. 394. N 1–2. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.009>
- [80] Yang Z. Fluorinated microporous organic polymers: Design and applications in CO₂ adsorption and conversion // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 13910–13913. <https://doi.org/10.1039/C4CC06423B>
- [81] Foo S. Oxidative CO₂ reforming of methane on alumina-supported Co–Ni catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010. V. 49. N 21. P. 10450–10458. <https://doi.org/10.1021/ie100460g>
- [82] Yamazaki O. Reduction of carbon dioxide by methane with Ni–on–MgO–CaO containing catalysts // *Chem. Lett.* 1992. V. 21. N 10. P. 1953–1954. <https://doi.org/10.1246/cl.1992.1953>
- [83] Wang N. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.138>
- [84] Yamazaki O. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low steam to carbon ratio // *Appl. Catal. A: General*. 1996. V. 136. P. 49–56. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00268-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00268-5)
- [85] Chen Y. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 165. N 1–2. P. 335–347. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00216-0)
- [86] Ruckenstein R. E. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. N 5. P. 1744–1747. <https://doi.org/10.1021/ie9707883>
- [87] Wang S., Lu C. Q. Role of CeO₂ in Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *Appl. Catal.* 1998. V. B19. N 34. P. 267–277. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(98\)00081-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(98)00081-2)
- [88] Chen P., Zhang H. B., Lin G. D., Tsai K. R. Development of coking-resistant Ni-based catalyst for partial oxidation and CO₂-reforming of methane to syngas // *Appl. Catal.* 1998. V. A166 (12). P. 343–350. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00291-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00291-3)

- [89] Erdöhelyi A. Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalyst // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1997. V. 107. P. 525–530.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80385-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80385-0)
- [90] O'Connor A. M., Ross J. R. H. Dry reforming of methane to syn-gas // *Abstr. 5th Eur. workshop on methane activation. Limerik, Ireland, 1997.* V. 1. P. 46–47.
- [91] Stagg S. Effect of promotion with Sn on supported Pt catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *J. Catal.* 1998. V. 178. N 1. P. 137–145.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2146>
- [92] Wang S. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 1995. V. 133. N 1. P. 149–161. <https://doi.org/10.1021/ef950227t>
- [93] Dalai A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni–Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: General.* 2008. V. 339. P. 121–129.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.027>
- [94] Carrara C. Kinetic and stability studies of Ru/La₂O₃ used in the dry reforming of methane // *Top. Catal.* 2008. V. 51. N 1–4. P. 98–106.
<https://doi.org/10.1021/ie061621p>
- [95] Dias J. Influence of calcium content in Ni/CaO/γ-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane // *Catal. Today.* 2003. V. 85. P. 59–68.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(03\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00194-9)
- [96] Sengupta S. Modifying alumina with CaO or MgO in supported Ni and Ni–Co catalysts and its effect on dry reforming of CH₄ // *J. CO₂ Util.* 2015. V.10. P. 67–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2015.04.003>
- [97] Li H. Study on CO₂ reforming of methane to syngas over Al₂O₃–ZrO₂ supported Ni catalysts prepared via a direct sol–gel process // *Chem. Eng. Sci.* 2004. V. 59. P. 4861–4867.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.076>
- [98] Nakagawa Y. Development of Ni-Based catalysts for steam reforming of tar derived from biomass pyrolysis // *Chin. J. Catal.* 2012. V. 33. N 4–6. P. 583–594. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(11\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60359-8)
- [99] Moradi G. Syngas production with dry reforming of methane over Ni/ZSM-5 catalysts // *J. Nat. Gas. Sci. Eng.* 2016. V. 33. P. 657–665.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.004>
- [100] Xu L. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiO–CaO–Al₂O₃ composite oxides for catalyzing CO₂ reforming of CH₄ // *ACS Catal.* 2012. V. 2. N 7. P. 1331–1342. <https://doi.org/10.1021/cs3001072>
- [101] Zhao Z. Supported Ni catalyst on a natural halloysite derived silica-alumina composite oxide with unexpected coke-resistant stability for steam-CO₂ dual reforming of methane // *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 55. P. 49487–49496.
<https://doi.org/10.1039/C6RA09203A>
- [102] Fan M., Abdullah A. Z., Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // *ChemCatChem.* 2009. V. 1. P. 192–208. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900025>
- [103] Ланидус А. Л., Голубева И. А., Жагфаров Ф. Г. Газохимия. М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2013. С. 328–330.
- [104] Ван дер Остеркамп П., Вагнер Э. Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 44. С. 34–35.
- [105] Teuner S. C., Neumann P., Von Linde F. CO through CO₂ reforming: The Calcor standard and Calcor economy processes // *Oil Gas Eur. Mag.* 2001. V. 27. N 3. P. 44–46.
- [106] Rostrup-Nielsen J. 40 years in catalysis // *Catal. Today.* 2006. V. 111. P. 4–11.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>
-