

## Углекислотная конверсия метана в синтез-газ

О. В. Крылов

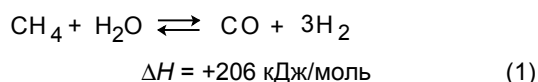
ОЛЕГ ВАЛЕНТИНОВИЧ КРЫЛОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории гетерогенных комплексных катализаторов Института химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, действительный член Международной академии творчества, член Международного совета по катализу, член редколлегий ряда научных журналов. Область научных интересов: гетерогенный катализ, химическая физика поверхности, молекулярная спектроскопия, переработка природного газа.

117977 Москва, ул. Косыгина, 4, Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, тел. (095)939-71-68.

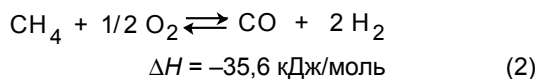
Углекислотная конверсия метана в синтез-газ  $\text{CO} + \text{H}_2$  — одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода и дающая начало синтезу углеводородов (жидкое топливо) и других технически ценных продуктов.

Существует три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ:

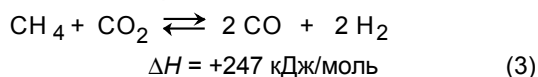
паровая конверсия



парциальное окисление кислородом

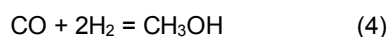


углекислотная конверсия



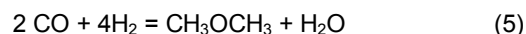
В промышленности используется практически лишь метод паровой конверсии (1). Реакцию проводят на нанесенном Ni-катализаторе при высокой температуре (700—900 °С). Что касается реакции (2), то на ее основе фирмой «Shell» был разработан технологический процесс в некаталитическом варианте при очень высоких температурах (1100—1300 °С), реализованный на небольшом заводе в Малайзии. Заметим, что по последним сведениям из-за аварии этот завод сейчас не работает. Реакция (3) пока находится в стадии исследования на уровне лабораторных и пилотных испытаний.

Как следует из уравнений (1)—(3), количественный состав образующегося синтез-газа в этих реакциях различный: в реакции (1) получается синтез-газ состава  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:3$ , в реакции (2) — смесь 1:2, в реакции (3) — смесь 1:1. Потребность в синтез-газе того или иного состава определяется его последующим техническим назначением. Так, для синтеза метанола требуется синтез-газ состава 1:2

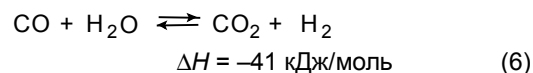


В производстве аммиака из азото-водородной смеси на стадии ее получения применяют синтез-газ состава

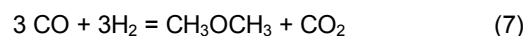
$1\text{CO}:3\text{H}_2$ . Относительно недавно предложено использовать синтез-газ состава 1:1 для промышленного получения диметилового эфира [1, 2]. Формальная стехиометрия этой реакции соответствует уравнению



Однако, с учетом того, что в условиях этого процесса  $\text{H}_2\text{O}$  вступает во взаимодействие с  $\text{CO}$  (паровая конверсия  $\text{CO}$ )



реально для получения диметилового эфира требуется смесь  $\text{CO}:\text{H}_2$  состава 1:1:

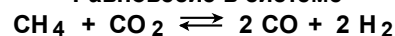


Термодинамическое рассмотрение реакции (7) указывает, что она может осуществляться при давлениях значительно меньших, чем реакция (4). Катализатором реакции (7) может служить комбинация катализаторов дегидратации и синтеза метанола.

Получаемый диметиловый эфир предлагается применять в качестве топлива в дизельных двигателях без переделки самих двигателей (это топливо резко снижает вредные выхлопы — «топливо 21 века», как его называли разработчики).

Подробный обзор работ по кинетике, катализаторам и механизму всех трех реакций получения синтез-газа из метана до 1996 г. включительно дан в монографии [3]. Из последних обзорных публикаций следует отметить работу [4], посвященную углекислотной конверсии метана. Число работ по реакции (3) растет так быстро, что имеет смысл еще раз их рассмотреть, особенно, работы последних 2—3 лет.

### Равновесие в системе



Большие трудности в практическом осуществлении всех методов конверсии метана связаны со значительным тепловым эффектом: как эндотермичность реакций

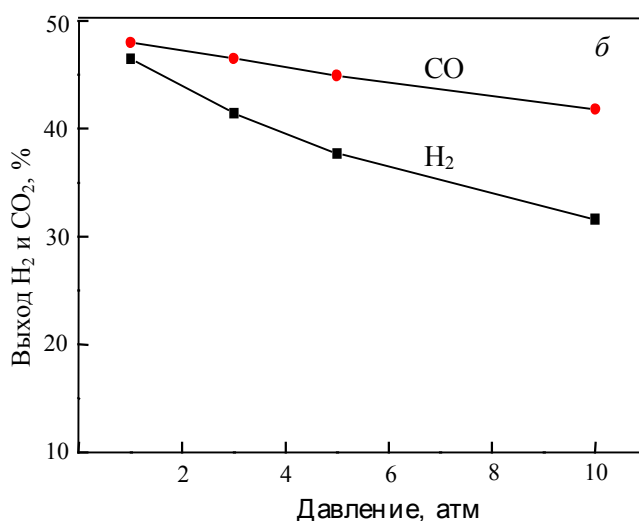
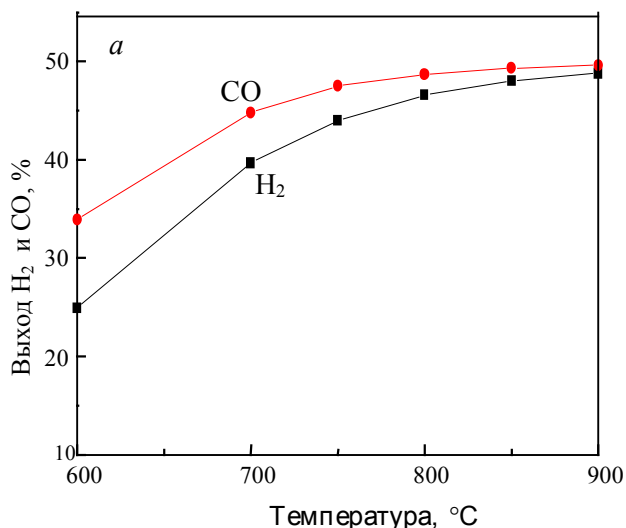


Рис. 1. Зависимость равновесного выхода H<sub>2</sub> и CO от температуры при 0,1 МПа (а) и от давления при 800 °С (б) в исходной смеси 1СН<sub>4</sub>:1СО<sub>2</sub>

(1) и (3), так и экзотермичность реакции (2) создают проблему подвода или отвода тепла.

В углекислотной конверсии метана (3) при 700—800 °С на многих никелевых и платиновых катализаторах достигается равновесная конверсия в синтез-газ CO + H<sub>2</sub>. В этих условиях одновременно с реакцией (3) осуществляется взаимодействие монооксида углерода с водяным паром (6). Протекание реакции (6) приводит к тому, что в равновесии (3) отношение CO:H<sub>2</sub> оказывается меньше 1, а конверсия CO<sub>2</sub> больше конверсии СН<sub>4</sub>. Лишь при 900 °С и атмосферном давлении выход H<sub>2</sub> и CO приближается к 100%, а отношение H<sub>2</sub>O/CO к нулю. На рис. 1 показана зависимость равновесного выхода H<sub>2</sub> и CO в исходной системе СН<sub>4</sub> + СО<sub>2</sub> от температуры и давления.

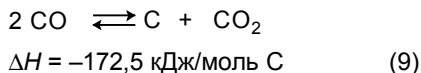
Как видно из рис. 1, с повышением температуры выход водорода и CO возрастает, достигая предела вблизи 900 °С. С ростом давления равновесная конверсия уменьшается.

Основным препятствием к использованию Ni-катализаторов в конверсии метана является их легкая отравляемость коксом. Возможны два пути образования кокса при разложении метана:

диссоциация метана



реакция Будуара



Первая из них — эндотермическая, вторая — экзотермическая. Обе реакции могут быть представлены как стадии суммарной реакции (3). Однако в реальности они протекают при разных температурах: реакция (8) — преимущественно при высоких температурах, реакция (9) — при низких температурах, и в реальных условиях кокс почти всегда образуется. Согласно термодинамическим соображениям суммарное углеотложение должно снижаться с повышением температуры. Действительно, эксперимент подтверждает, что основное количество углерода образуется по реакции (8), а не (9). Часто

углерод, диффундируя в металл, образуется на выходе из катализатора в виде нитей.

Одним из путей решения проблемы, связанной с подводом и отводом тепла при получении синтез-газа, является разработка процесса комбинированной конверсии смеси СН<sub>4</sub> + СО<sub>2</sub> + Н<sub>2</sub>О + О<sub>2</sub>, в котором бы без дополнительного подогрева сочетались реакции (1), (2), (3) и (6). Такую термонеутральную (автотермическую) конверсию можно осуществить, комбинируя углекислотную (3) и кислородную (2) конверсию метана в системе СН<sub>4</sub> + СО<sub>2</sub> + О<sub>2</sub>. Термодинамический расчет процесса комбинированной конверсии, включающей реакции (2), (3) и паровой конверсии СО (6), показывает, что в смеси 50% СН<sub>4</sub> + (50-х)% СО<sub>2</sub> + х% О<sub>2</sub> при 800 °С термонеутральность достигается при х = 23% (рис. 2). В реакции смеси 50% СН<sub>4</sub> + 27% СО<sub>2</sub> + 23% О<sub>2</sub> при 800 °С и 1 атм равновесные выходы составляют: 49,3% H<sub>2</sub> и 36,5% CO, т.е. соотношение CO:H<sub>2</sub> сильно отличается от единицы.

Изменение соотношения исходных компонентов позволяет получить газ состава 1CO:1H<sub>2</sub> с одновременным сохранением термонеутральности. Например, ис-

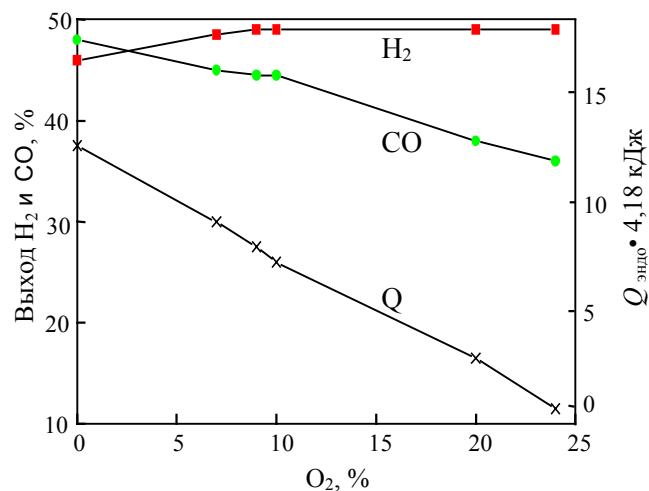


Рис. 2. Зависимость равновесного выхода H<sub>2</sub> и CO и теплового эффекта реакции (теплопоглощения) Q<sub>энд</sub> при 800 °С и 0,1 МПа от содержания кислорода (х) в смеси 50% СН<sub>4</sub> + (50-х)% СО<sub>2</sub> + х% О<sub>2</sub>

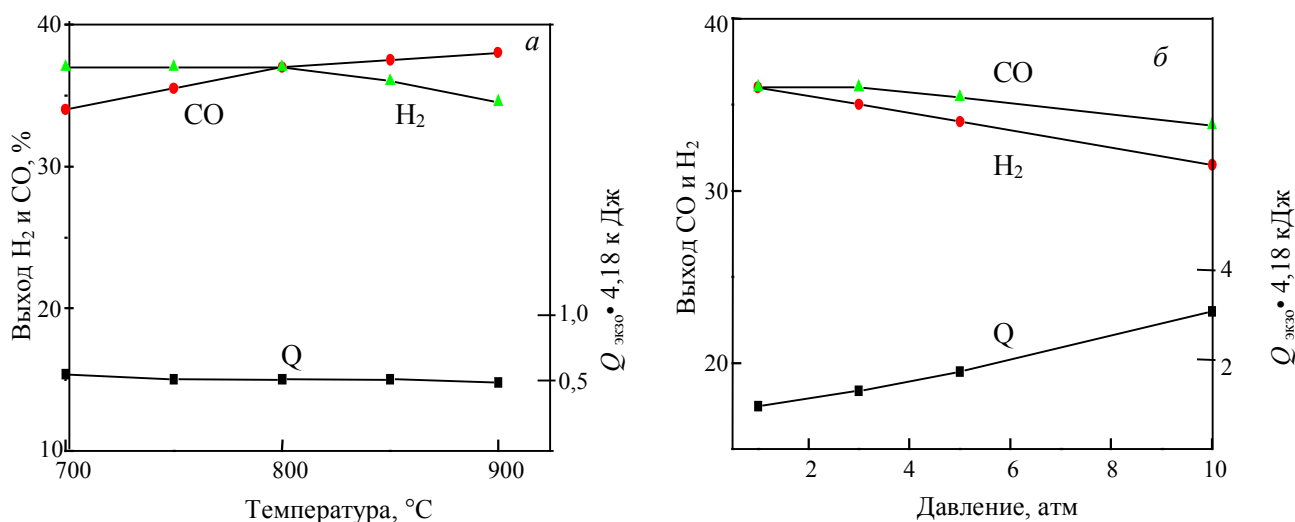


Рис. 3. Зависимость равновесного выхода H<sub>2</sub> и CO и теплового эффекта реакции (тепловыделения) Q<sub>экзо</sub> от температуры (а) и при 800 °С от давления (б) в смеси 38% CH<sub>4</sub> + 43% CO<sub>2</sub> + 19% O<sub>2</sub>

ходная смесь, содержащая 38% CH<sub>4</sub>, 43% CO<sub>2</sub> и 19% CO, при 800 °С и 1 атм дает продукт состава 36,0% H<sub>2</sub> и 36,4% CO при нулевом тепловом эффекте. При повышении температуры получается избыток CO: при 900 °С — 34,6% H<sub>2</sub> и 38,0% CO, а при снижении температуры — избыток H<sub>2</sub>: при 700 °С — 36,4% H<sub>2</sub> и 33,6% CO. В качестве примера на рис. 3 показана зависимость равновесного выхода CO и H<sub>2</sub> от температуры и давления для исходной смеси 38 % CH<sub>4</sub> + 43% CO<sub>2</sub> + 19% O<sub>2</sub>. Важно отметить, что для этой смеси, в отличие от смеси 1CO:1H<sub>2</sub>, с ростом давления от 1 до 10 атм равновесный выход продуктов уменьшается не намного, всего на 2—3%. Это позволяет интенсифицировать процесс путем увеличения давления без изменения соотношения продуктов и термонеutralности.

### Катализаторы углекислотной конверсии метана

**Нанесенные никелевые катализаторы.** Наибольшую активность в углекислотной конверсии CH<sub>4</sub> проявляют нанесенные никелевые катализаторы. Однако они имеют существенный недостаток — потеря активности при закоксовывании. Для борьбы с этим явлением применяются разные приемы. Так, в процессе SPARG, разработанном фирмой «Topsoe» [5], углеотложение на никеле подавляется путем пассивации серой. Считают, что сера препятствует образованию больших ансамблей углерода и таким образом ингибирует процесс углеотложения сильнее, чем реакцию (3).

Наименее подвержены влиянию кокса катализаторы, в которых никель нанесен на основные носители. Так, если катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает наибольшей активностью в начальный период работы, то катализаторы Ni/MgO, Ni/CaO, Ni/MnO, Ni/ZrO<sub>2</sub> превосходят его по эксплуатационным качествам, проявляя устойчивость в отношении коксообразования. Отмечается [6—10], что углеотложение подавляется, если металл нанесен на носитель с высокой основностью по Льюису. На таких оксидах, как CaO, MgO, TiO<sub>2</sub>, адсорбированный диоксид углерода реагирует с углеродом по реакции, соответствующей обратной реакции Будуара (8):



Применяют также щелочные добавки к таким носителям, как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. По-видимому, образование не слишком стабильных карбонатов облегчает их взаимодействие с углеродом.

Несомненный интерес представляет цикл работ японских исследователей по углекислотной конверсии метана на никелевых катализаторах [11—24]. Методом соосаждения солей Ni и Mg была получена система Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O, представляющая собой твердый раствор NiO и MgO, которая оказалась близкой по активности к нанесенному катализатору примерно такого же состава 3%NiO/MgO, но со значительно более высокой коксоустойчивостью. Стабильность обоих катализаторов много выше, чем Ni/SiO<sub>2</sub> и Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В условиях низких температур (500 °С) отложение кокса на катализаторе Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O не наблюдается. При 650 °С активность катализатора не снижается в течение 3000 ч. При более высокой температуре (700—900 °С) на нем также практически не обнаруживается кокс. В условиях катализа весь никель восстанавливается до металлического состояния, при этом металл выделяется в виде высокодисперсных частиц. Каталитическая активность в конверсии CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> коррелирует с количеством наиболее слабо связанного аморфного α-углерода.

По мнению авторов [11], дезактивация катализатора вызвана не столько углеобразованием, сколько реокислением Ni до NiO. Маленькие частицы Ni, образующиеся в твердом растворе Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O, восстанавливают CO<sub>2</sub> до CO, при этом окисленные частицы NiO в условиях реакции снова восстанавливаются до металлического Ni.

Конверсия смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> на катализаторе Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O при 850 °С и давлении 0,1—0,2 МПа стабильно составляла 100%, а на катализаторе Ni<sub>0,03</sub>Ca<sub>0,10</sub>Mg<sub>0,87</sub>O — 45% [14]. При давлении 1—2 МПа наблюдается углеотложение, которое флуктуирует в ходе работы катализатора. Добавка CaO в этом случае значительно снижает углеобразование (от 330·10<sup>-3</sup> г/г

катализатора без CaO до  $9,5 \cdot 10^{-3}$  г/г катализатора с добавкой CaO).

Промотирование катализатора  $Ni_{0,03}Mg_{0,97}O$  благородными металлами (Pt, Pd и Rh) дает максимальный эффект при отношении  $M : M(Ni + Mg) = 0,021$  [15]. На биметаллических катализаторах сильно снижается углетождение. Кроме того, благородные металлы увеличивают стабильность катализатора при высоких температурах (850 °C).

В [25, 26] показано, что более концентрированные твердые растворы состава NiMgO (13—20% масс. Ni) после восстановления в условиях углекислотной конверсии метана значительно более активные и стабильные, чем системы NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO/SiO<sub>2</sub> в соответствующей концентрации. При этом лишь часть никеля входит в твердый раствор при реокислении. Вместе с тем смесь NiO + MgO, в отличие от катализатора NiO/MgO, полученного методом пропитки, менее устойчива к спеканию. Из-за взаимодействия никеля с MgO образование кристалликов Ni и, следовательно, отложение углерода уменьшено. Конверсия метана при 790 °C и объемной скорости газового потока 30000 см<sup>3</sup>/(г·ч) составляет 90%, селективность превращения в CO и H<sub>2</sub> равна 98%.

Различие между нанесенными катализаторами и каталитической системой, представляющей собой химическое соединение между компонентами, выявлено и в случае системы Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализатор Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный из аэрогеля, более активный и более коксоустойчивый, чем нанесенный катализатор, полученный пропиткой носителя солями Ni [27]. Установлено, что на катализаторе NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, сформированном заранее, углеобразование меньше, чем на нанесенном катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, восстановление идет труднее, кристаллики Ni имеют меньшие размеры. Исследование с помощью трансмиссионного электронного микроскопа показало, что на поверхности катализатора образуются углеродные нити. Соли калия увеличивают стабильность катализатора при 650 °C, но при более высокой температуре термостабилизирующий эффект не наблюдается. Согласно [28], фасетированные или плоские частицы металла производят мало нитевидного углерода, а сферические частицы приводят к образованию закапсулированного углерода.

Катализатор 5%Ni/CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный осаждением никеля на уже сформированный алюминат CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, имеет большую активность и менее подвержен отложению углерода, чем катализатор, полученный смешением солей Ni, Ca и Al [29]. Наблюдаемые различия приписаны разным количествам образовавшегося NiO на каталитической поверхности.

Показано [30], что активный, стабильный и селективный катализатор углекислотной конверсии метана можно получить при нанесении Ni на оксид α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, модифицированный путем пропитки раствором Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Активность этого катализатора при 650—750 °C в смешанном и углекислотном риформинге ниже, чем в кислородном риформинге.

Изучение влияния на активность катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> различных солей Ni, используемых для его приготовления, показало [31], что в случае применения органических солей никеля (ацетилацетонат Ni и др.) формируется плотный углерод, который далее служит ядром для коксообразования. Это явление не возникает, если для приготовления катализатора используются неорганические соли Ni (нитраты, хлориды и др.). В работе [32] предложен новый метод получения катали-

затора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, включающий стадии осаждения углерода на поверхности и последующее удаление его по реакции с CO<sub>2</sub>. После такой многократной обработки уменьшается удельная поверхность Ni, но активность его растет, снижается углетождение.

Согласно исследованию [33], высокая пористость Ni-катализаторов, нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, способствует повышению каталитической активности.

В работе [34] была изучена углекислотная конверсия метана при 650 °C и соотношении CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:3 на катализаторе Ni/CaO-SiO<sub>2</sub> [34]. Катализаторы готовили пропиткой солями Ni носителя SiO<sub>2</sub>, модифицированного CaO. При этом возрастает дисперсность металла. Образующиеся угольные нити не дезактивируют катализатор.

Имеются данные о том, что дисперсность металла есть строгая функция кислотности носителя по Льюису [35]. Возможно, льюисовские центры являются центрами кристаллизации частиц металла.

По сообщениям [36, 37] регенерация в H<sub>2</sub> (700 °C, 12 ч) сильно увеличивает активность Ni-катализатора и уменьшает активность Ni-Co-катализатора. Изменения активности приписаны коксообразованию и структурным изменениям. Авторы [36, 37] делают вывод о том, что вклад паровой конверсии CO на этих катализаторах менее важен.

**Никелевые катализаторы с добавками переходных металлов.** Исследовано влияние добавок La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, а также оксидов MgO и CaO к катализатору Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на его активность и другие свойства в конверсии смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> при 650—850 °C. Катализаторы, промотированные MgO и CaO, более чувствительны к условиям пропитки, чем катализаторы, промотированные оксидами редкоземельных элементов [38—40]. Высокую активность проявляют катализаторы Ni/CeO<sub>2</sub> и Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [41]. Наиболее активен катализатор, содержащий 5% CeO<sub>2</sub>. Добавка способствует увеличению восстанавливаемости и диспергируемости никеля. Благодаря оксиду CeO<sub>2</sub> после диссоциативной адсорбции CO<sub>2</sub> атом углерода реагирует с кислородом и меньше образуется кокса.

Изучен катализатор Ni/MgO (Ni:Mg = 1:1) с добавками Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [42]. Установлено, что введение Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обеспечивает значительное повышение устойчивости катализатора к коксообразованию. Промотирование этими добавками увеличивает степень окисления Ni, что снижает склонность метана к глубокому гидрированию (до углерода).

В Институте химической физики РАН проведено изучение широкого набора Ni/MgO-катализаторов с различными добавками [43]. Высокую активность показали Ni/MgO-катализаторы с добавками оксидов CeO<sub>2</sub>, CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, которые в условиях катализа могут подвергаться восстановлению и окислению. Из них катализатор Ni/MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался наиболее активным; при составе 6%Ni-1%Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO он обеспечивает конверсию, близкую к равновесной, уже при -700 °C (рис. 4). Как следует из зависимостей, представленных на рис. 4, даже небольшие количества Ni и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> взаимно промотируют друг друга.

Была изучена углекислотная конверсия CH<sub>4</sub> на Ni-катализаторах, нанесенных на α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO и модифицированных переходными металлами (Co, Cu, Fe), а также щелочными промоторами (Na, K) [44]. Каталитическая активность Ni/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> очень близка к таковой для Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но послед-

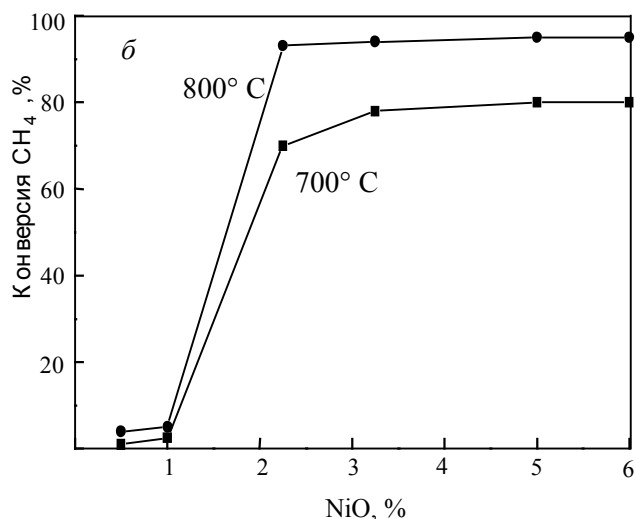
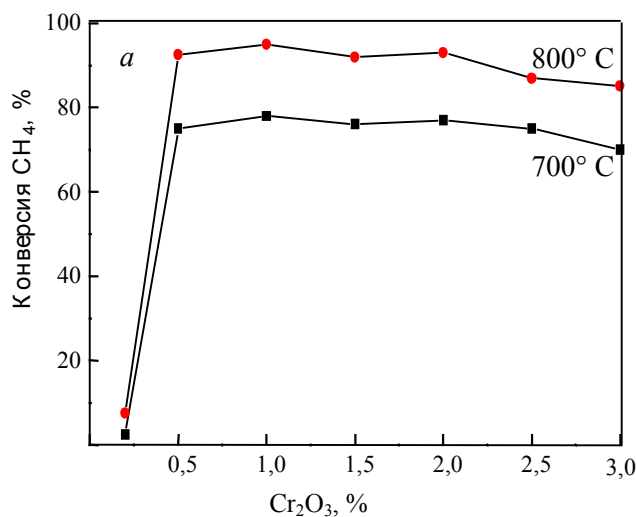


Рис. 4. Зависимость конверсии метана на катализаторе NiO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO от содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при фиксированном содержании NiO (3%) (а) и от содержания NiO при фиксированном содержании Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2%) (б)

ний быстрее закоксуывается из-за его кислотных свойств. Для Ni-катализаторов на этих носителях получен следующий ряд их устойчивости к коксообразованию:  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> >  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> > ZrO<sub>2</sub>, MgO. По силе влияния переходных металлов на катализатор Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует ряду: Ni-Co, Ni > Ni-Cu >> Ni-Fe, а щелочных добавок — ряду: Ni > Ni-Na > Ni-K. Добавки металлов уменьшают восстанавливаемость никеля, но увеличивают его дисперсность. После 12 ч работы при 700 °C Ni-катализатор полностью дезактивировался, в то время как активность Ni-Co-катализатора сильно увеличилась при полном отсутствии коксообразования.

Оксид ZrO<sub>2</sub> в катализаторе Ni/ZrO<sub>2</sub>-MgO стабилизирует состояние никеля на носителе MgO [45]. Температура восстановления NiO повышается с ростом количества MgO. Так, катализатор Ni/ZrO<sub>2</sub> без MgO при 800 °C очень мало активен, добавление же всего 1% MgO приводит к 90%-ной конверсии метана, что близко к равновесию.

Высокоэффективными катализаторами сухой конверсии метана являются Ni-содержащие перовскиты LaNi<sub>x</sub>Fe<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub>, конверсия CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> составляет 97,5%, выход CO равен 97,1% при 800 °C [46]. В условиях катализа смешанная перовскитная структура разрушается, но при составе перовскита  $x < 0,5$  катализаторы могут быть регенерированы путем прокаливания. При  $0,3 < x < 0,8$  образуются сплавы никеля с железом разного состава. Предполагается, что образование сплава предотвращает отравление катализатора углеродом благодаря торможению диффузии углерода сквозь частицу Ni.

Каталитическая активность и коксоустойчивость перовскитов состава La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> ( $x = 0, 0,1$ ) и La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> ( $x = 0,1$ ) при 600–900 °C и атмосферном давлении зависит от типа перовскита и степени замещения Sr [47]. Так, LaNiO<sub>3</sub> показывает высокую каталитическую активность, а La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> — совершенно неактивен. Среди стронций-замещенных катализаторов La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>NiO<sub>3</sub> и La<sub>1,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>NiO<sub>4</sub> имеют максимальную активность.

Начальная активность катализаторов этого типа растет со временем по мере их работы, достигая стационарного состояния. Рентгенофазовый анализ отработанных катализаторов показывает, что в условиях

реакции катализаторы превращаются в смесь фаз La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и SrCO<sub>3</sub> с высокодисперсным Ni. Такое превращение может быть вызвано удалением решеточного кислорода при замещении, ускоряемом в восстановительной атмосфере при CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1. Предположительно, высокая активность обусловлена двумя центрами: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> служит для адсорбции CO<sub>2</sub>, Ni — для активации CH<sub>4</sub>.

Перовскитные катализаторы Ni/Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub> и Ni/BaTiO<sub>3</sub>, приготовленные методом твердофазной кристаллизации, были испытаны в сухом риформинге метана [48, 49]. В условиях катализа образуется металлический Ni, который равномерно распределяется в решетке перовскитной матрицы. Отмечено, что внедрение Ni в решетку BaTiO<sub>3</sub> происходит легче, чем в решетку Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>. Высокая дисперсность никеля приводит к высокой активности и коксоустойчивости катализатора, причем снижение углеобразования частично обязано присутствию щелочноземельных металлов. Подвижный кислород в решетке перовскита также способствует удалению углерода.

Изучено влияние добавок Mo и W на каталитические свойства системы Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50]. Никелевый катализатор, легированный малыми добавками Mo, дезактивируется, хотя при низких степенях легирования углерода на поверхности катализатора не наблюдалось. Напротив, катализатор, легированный W, не дезактивируется, углерода на поверхности значительно меньше, чем на непрототированном катализаторе. Ингибирование углетождения объясняется образованием карбидов Mo и W, активных в сухой конверсии метана. По-видимому, карбидные центры формируются вблизи никелевых центров в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прототированном Mo/W. Эти центры обеспечивают диссоциацию CO<sub>2</sub> и увеличивают на каталитической поверхности количество кислорода в атомарном состоянии, доступное для реакции с поверхностным углеродом.

**Нанесенные кобальтовые катализаторы.** По активности и стабильности Co-катализаторы схожи с никелевыми системами. Оксидные кобальтовые катализаторы типа твердых растворов CoOMgO и перовскитов Ca<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>Ti<sub>0,8</sub>Co<sub>0,2</sub>O<sub>3- $\delta$</sub>  в восстановительных условиях

теряют свою активность. Из катализаторов Co/MgO/SiO<sub>2</sub> наиболее активна система, содержащая 50% MgO [51].

**Благородные металлы как активные компоненты катализаторов.** Металлы платиновой группы в углекислотной конверсии метана более активны, чем Fe, Co, Ni, и менее подвержены углетложению из-за меньшей растворимости в них углерода. Реакция (3) протекает на них со значительной скоростью уже при 500 °С. Основное и существенное препятствие их широкому применению — высокая стоимость.

Из нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> металлов наиболее активны Ru и Rh. Меньше всего отравляются рутениевые, родиевые и иридиевые катализаторы, но их применение также неперспективно из-за высокой стоимости. Значительного повышения активности удалось добиться при добавлении очень малых количеств (0,02%) Pt, Pd или Ir к катализатору Ni<sub>0,03</sub>Mg<sub>0,97</sub>O [52]. Добавки Ru к Ni-катализатору сильно повышают его активность за счет образования биметаллических никель-рутениевых кластеров. При этом получается более дисперсный Ni, облегчающий формирование более реакционноспособного углерода [53].

Поиски нанесенных катализаторов на основе благородных металлов продолжаются. В [54] показано, что Pt/ZrO<sub>2</sub>, Rh/ZrO<sub>2</sub> и Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — активные и стабильные катализаторы реакции (3) при 600 °С. Активность катализатора Pt/ZrO<sub>2</sub> определяется доступным периметром островков нанесенной платины. Активность же Rh/ZrO<sub>2</sub> и Rh/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяется общим числом атомов родия на поверхности и таким образом не зависит от природы носителя. Активность Pt/SiO<sub>2</sub> значительно ниже. Исследования конверсии смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> на катализаторе Pt/ZrO<sub>2</sub> с добавлением в реакционную систему молекулярного кислорода дали следующие результаты [54]. При 3—14% O<sub>2</sub> и 800 °С скорость реакции практически не увеличивалась, но при 550—750 °С сильно возрастала (в три раза при 550 °С и 14% O<sub>2</sub>) [55]. При 11% O<sub>2</sub> конверсия сохранялась постоянной в течение 30 ч. В отсутствие кислорода конверсия снижалась с 75 до 70%. Предположено, что ZrO<sub>2</sub> способствует диссоциации CO<sub>2</sub>, что позволяет удалять углерод, образующийся при диссоциации CH<sub>4</sub>.

В работе [56] изучалась углекислотная конверсия CH<sub>4</sub> на платине, нанесенной на TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>. Установлено, что при 400—450 °С катализаторы Pt/SiO<sub>2</sub> и Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> быстро дезактивируются, а Pt/ZrO<sub>2</sub> и Pt/TiO<sub>2</sub> сохраняют стабильность в течение 80—100 ч. По данным различных физических методов, в том числе ИК-спектроскопии диффузного рассеяния, углетложение на них подавлено. На катализаторе Pt/TiO<sub>2</sub> наблюдается эффект «сильного взаимодействия металл-носитель». Большие ансамбли атомов Pt активны в отношении углетложения, дезактивация снимается в присутствии TiO<sub>2</sub>. Очевидно, активные центры расположены на границе Pt и TiO<sub>2</sub>. В спектре температурно-программированного гидрирования углеродных отложений на Pt/SiO<sub>2</sub> фиксируется широкий пик при 600—800 °С, на Pt/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — более узкий пик при 900 °С, на Pt/TiO<sub>2</sub> — очень маленький пик при 200 °С, а на Pt/ZrO<sub>2</sub> пик вообще не наблюдается.

Аналогичные результаты были получены для нанесенных Ru-катализаторов [57]. Установлен следующий ряд активности: Ru/TiO<sub>2</sub> > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/C. Согласно рентгенофазовому анализу рутений находится в высокодисперсном состоянии, метод хемосорбции водорода показал малое число атомов металла на поверхности.

Эффект сильного взаимодействия металл-носитель наблюдается также на Ni, Fe, Cu, Pt, Ir, Rh (M), нанесенных на TiO<sub>2</sub> [58]. ИК-фурье-спектроскопические исследования *in situ* показали, что кислород носителя может участвовать в активации и CH<sub>4</sub>, и CO<sub>2</sub>. При взаимодействии CH<sub>4</sub> с M/TiO<sub>2</sub> при 500 °С на поверхности образуются частицы CH<sub>x</sub>O. Из систем M/TiO<sub>2</sub> максимальной активностью обладает Pt-катализатор, а из M/SiO<sub>2</sub> — Rh-катализатор.

Изучен эффект промотирования оловом катализаторов углекислотной конверсии метана Pt/ZrO<sub>2</sub> и Pt/SiO<sub>2</sub> [59]. При пропитке Pt/ZrO<sub>2</sub> солями олова активность и стабильность этой системы снижаются, но специальные методы замещения атомов Pt атомами Sn позволили получить активные при 800 °С и стабильные катализаторы.

Основные оксиды промотируют не только никелевые катализаторы, но и катализаторы, содержащие благородные металлы. Так, Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значительно активнее и стабильнее, чем Ni/SiO<sub>2</sub> и Rh/SiO<sub>2</sub>, соответственно [60].

Изучение влияния редкоземельных промоторов на активность Pt/ZrO<sub>2</sub> показало, что добавки оксидов Ce и La повышают стабильность катализаторов в углекислотной конверсии метана [61], что обусловлено множественным эффектом: стабилизацией удельной поверхности при высокой температуре реакции, увеличением адсорбции CO<sub>2</sub> вблизи частичек металла и подавлением роста частичек в условиях реакции [59].

Из изученных Ni-, Rh-, Pt- и Ru-катализаторов, нанесенных на различные носители, наиболее активными оказались Ni/SiO<sub>2</sub> и Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [62].

Низко- и среднетемпературную (400—800 °С) углекислотную конверсию CH<sub>4</sub> проводили на Co, Ni, Ru, Rh, Ir и Pt-катализаторах, нанесенных на SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [63]. При 500 °С дезактивация наблюдалась только на Ir-катализаторах. При 800 °С дезактивация из-за спекания фиксировалась на ряде катализаторов; наиболее стабильны Ni, Co и Rh. По активности исследованные катализаторы составляют ряд: Rh > Ni > Ir > Ru > Pt > Co. Катализаторы с носителем SiO<sub>2</sub> значительно менее активны.

Резюмируя рассмотренные выше работы, можно констатировать, что никелю отдается предпочтение как активному компоненту для создания эффективного катализатора углекислотной конверсии метана. Усилия исследователей направлены на поиски путей снижения коксообразования на поверхности никеля, и здесь к положительному результату может привести повышение его дисперсности и применение основных носителей или металлов-промоторов, снижающих растворимость углерода.

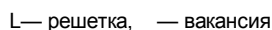
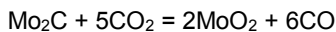
**Карбиды, оксиды, сульфиды.** В связи с тем, что углерод, образующийся в реакции (8) или (9), может давать с металлами-катализаторами карбиды, весьма интересно было исследовать каталитические свойства непосредственно карбидов.

В работе [64] изучали каталитические свойства карбидов Mo и W. Во всех трех реакциях конверсии метана (1)—(3) карбиды Mo<sub>2</sub>C и WC, синтезированные обработкой оксидов смесью CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>, показали высокую каталитическую эффективность. Однако при обычных давлениях карбиды дезактивируются вследствие окисления в оксиды MO<sub>2</sub>. При 0,8 МПа карбиды стабильны, их активность не снижалась на протяжении 72-х часового эксперимента. Активность карбидов при 850—950 °С



была не ниже активности нанесенных Ir- и Ru-катализаторов. В этих условиях, по данным электронной микроскопии, углерод не образуется. Скорость дезактивации карбида отражает силу окислителя:  $O_2 > H_2O \approx CO_2$ .

Процессы превращения карбидов в среде  $CH_4 + CO_2$  могут протекать по окислительно-восстановительному механизму:

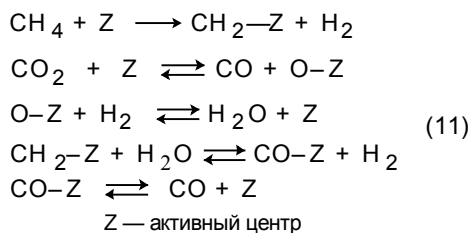


В работах Института химической физики и Института нефтехимических процессов (г.Баку) (см. обзор [65]) показано, что катализаторами углекислотной конверсии метана могут быть и оксидные катализаторы. Из них лучшими оказались оксидно-марганцевые системы, в частности, 5%CaO-12%MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура конверсии в этом случае высокая, 900—950 °С, но катализатор в этих условиях закоксуванию не подвергается. Был сделан вывод, что для активации CO<sub>2</sub> оксиды, в первую очередь, должны иметь умеренно основные центры и образовывать не слишком прочные карбонаты, во-вторых, оксиды должны включать элементы переменной валентности, чтобы они могли участвовать в окислительно-восстановительном процессе. Кроме оксидов марганца, таким условиям удовлетворяют оксиды редкоземельных элементов.

Сульфидные катализаторы MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> функционируют в реакции (3) при 500—650 °С, и, в отличие от Ni/SiO<sub>2</sub>, не дезактивируются [66].

### Кинетика углекислотной конверсии метана

Первой работой по кинетике углекислотной конверсии метана (3) была работа, выполненная в лаборатории М.И. Темкина [67]. Основываясь на схеме



они показали, что в случае протекания процесса на никелевой фольге при 800—900 °С реакция описывается таким же кинетическим уравнением, что и паровая конверсия (1) на этом же катализаторе [68]:

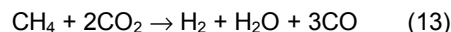
$$r = \frac{k p_{CH_4}}{1 + a p_{H_2O} / p_{H_2} + b p_{CO}} \quad (12)$$

где  $k$ ,  $a$  и  $b$  — константы;  $p_{CH_4}$ ,  $p_{H_2O}$ ,  $p_{H_2}$  и  $p_{CO}$  — парциальные давления метана, воды, водорода и CO, соответственно.

Если в смеси имеется водяной пар, то фактически протекает паровая конверсия CH<sub>4</sub> с повторным быстрым образованием воды по реакции, обратной (6). В работе [67] подтверждается, что конверсия смесей CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub> и

CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O на катализаторе Ni/MgO соответствует одинаковому кинетическому уравнению.

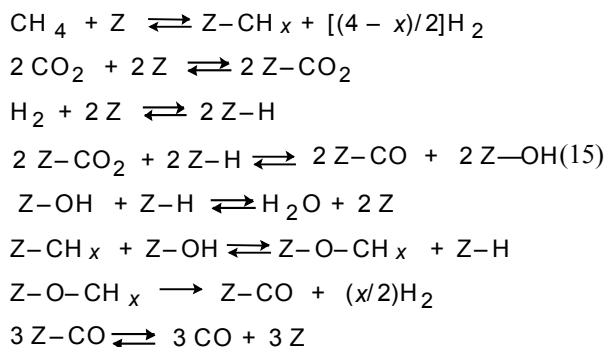
В дальнейшем были найдены и другие уравнения. Например, для реакции, соединяющей углекислотную конверсию метана (3) и паровую конверсию CO (6)



на Ni/C, Ni/SiO<sub>2</sub>, Ni/TiO<sub>2</sub> и Ni/MgO, а также на нанесенных Pt-катализаторах [4, 56] было получено кинетическое уравнение:

$$r = \frac{k_1 p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{(4-x)/2} p_{CO}} \quad (14)$$

По мнению авторов [4], оно соответствует схеме:



Для процесса на катализаторе Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было получено уравнение [69]:

$$r = kp^{1/2} \quad (16)$$

Сводка данных (взятых из более 60 статей) по исследованию кинетики углекислотной конверсии метана приведена в обзоре [4]. Ниже дана краткая оценка этих данных.

Значения энергии активации  $E_a$  изменяются в интервале: по расходованию CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> соответственно от 30 до 350 кДж/моль и от 35 до 130 кДж/моль, по выходу CO и H<sub>2</sub> соответственно от 38 до 218 кДж/моль и от 38 до 250 кДж/моль. Наиболее выпадающие значения  $E_{CH_4}$  относятся к реакции на Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350 кДж/моль) [70] и Pt (73 кДж/моль) [71]. Авторы обзора [4] считают, что из числа достоверных данных следует также исключить значения энергии активации для реакции на Pb/MgO, приведенные в работе [72], где было получено  $E_{CO} > E_{H_2}$  (во всех остальных работах — обратное соотношение), причем  $E_{CO} = 921$  кДж/моль. Большинство остальных данных для Ni-катализаторов, по мнению [4], находятся вблизи значения  $239 \pm 20$  кДж/моль, которое довольно близко к энергии активации диссоциации CH<sub>4</sub> на Ni(110) и Ni(111):  $233 \pm 27$  и  $221 \pm 20$  кДж/моль, соответственно. Для катализа с участием благородных металлов  $E_a$  ближе к 314—377 кДж/моль. На кажущиеся значения энергии активации углекислотной конверсии метана сильно влияет реакция (6), что отражается, по-видимому, в увеличении  $E_{CH_4}$  с ростом объемной скорости. При этом снижается конверсия и влияние обратной реакции (гидрирование CO в CH<sub>4</sub>) становится менее значительным.

Каталитическая активность при 450 °С (экстраполяция), выраженная через число оборотов реакции  $t_n$ , изменяется в интервале от 0,1 до 1,0 [4].

Большие значения  $t_n$  получены для Ru/TiO<sub>2</sub> (4,3—7,2), Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,5—4,3), Rh/VO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [4]. Для кристалликов Rh на носителе получен следующий ряд  $t_n$ : ZrO<sub>2</sub> > TiO<sub>2</sub> ≥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ SiO<sub>2</sub> > MgO [73].

Этот ряд совпадает с рядом [74]: TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub> и не совпадает с рядами [75]: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > CeO<sub>2</sub> > MgO > TiO<sub>2</sub> и [76]: MgO > TiO<sub>2</sub> ≈ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>.

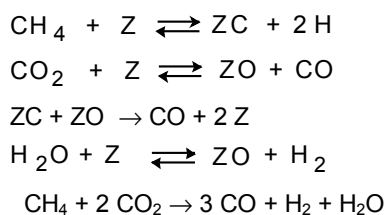
В работе [77] установлено, что число оборотов реакции не зависит от природы носителя: ZrO<sub>2</sub> ≈ TiO<sub>2</sub> ≈ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ SiO<sub>2</sub>. Такие противоречия могут быть объяснены влиянием обратной реакции, измерениями при разных объемных скоростях или неадекватностью экстраполяции. Для нанесенных Ni-катализаторов получен следующий ряд  $t_n$ : TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≈ SiO<sub>2</sub> ≈ MgO [78], что согласуется с данными [26].

В подавляющем числе исследований установлено, что скорость углекислотной конверсии метана пропорциональна давлению CH<sub>4</sub> в первой степени, в то время как величина  $p_{CO}^n$  входит в кинетические уравнения, приведенные в разных работах, в числитель и знаменатель с показателем степени  $n$  от 0 до 2 [4]. Это указывает на то, что взаимодействие метана с катализатором является лимитирующей стадией.

Константы скорости взаимодействия CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> с единичным Ni-центром на Ni/TiO<sub>2</sub> были измерены при 420 °С [79]. С повышением температуры восстановления катализатора способность к диссоциации CH<sub>4</sub> растет, а диссоциации CO<sub>2</sub> не изменяется.

Положительный кинетический изотопный эффект (КИЭ)  $k_{CH_4}/k_{CD_4}$ , наблюдавшийся в процессе на Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [80, 81], Ni/SiO<sub>2</sub> [82], Rh/SiO<sub>2</sub> [83], Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [84], также указывает на то, что стадия активации метана является лимитирующей, а диссоциация CO<sub>2</sub> происходит легко. Для реакций на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> величина КИЭ растет с повышением температуры, причем в случае Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КИЭ значительно выше, чем в процессе на Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Исследование кинетики углекислотной конверсии метана на Ni/SiO<sub>2</sub> при 700 °С и атмосферном давлении [85] позволило получить следующие данные: реакция первого порядка по  $p_{CO_2}$  и по  $p_{H_2}$ , с ростом  $p_{CH_4}$  скорость реакции быстро увеличивается и достигает насыщения. Для описания кинетики предложена схема



Лимитирующей стадией является поверхностное взаимодействие адсорбированных углерода и кислорода.

По данным [86], кинетика углекислотной конверсии метана сильно зависит от обратной реакции — гидрирования CO:

$$r_n = r'_n - kp_{H_2}^{1,6-2,0} p_{CO}^{0,5} \quad (17)$$

Энергия активации реакции по расходованию метана ( $E_{CH_4}$ ) растет в ряду Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/C: 76,4; 107,4; 107,6 кДж/моль, соответственно. Такая же закономерность наблюдается для  $E_{CO_2}$ : 71,6; 75,4; 86,2 кДж/моль, что отвечает эффекту сильного взаимодействия металл-носитель.  $E_{H_2}$  = 17,1; 18,0; 20,6 кДж/моль, соответственно, была всегда больше  $E_{CO}$ : 97,1; 125,2; 111,3 кДж/моль.

Для реакции на сульфидных катализаторах MoS<sub>2</sub> и WS<sub>2</sub> при 600 °С получено следующее кинетическое уравнение [66]:

$$r = k_{1CH_4}^n / p_{CO_2}^m \quad (18)$$

которое отличается от уравнений (14, 16, 17) для реакции на нанесенных металлических катализаторах. Расхождения объясняются большой адсорбцией CO<sub>2</sub> и малой адсорбцией CH<sub>4</sub>. Наличие CO<sub>2</sub> на поверхности подавляет разложение метана.

Для реакции на оксидно-марганцевых катализаторах в наших работах [65] было получено кинетическое уравнение

$$r = \frac{k_1 p_{CH_4}}{1 + (1/k_2 k_3)(p_{CO}^2 / p_{CO_2}) + k_2 p_{CO_2}} \quad (19)$$

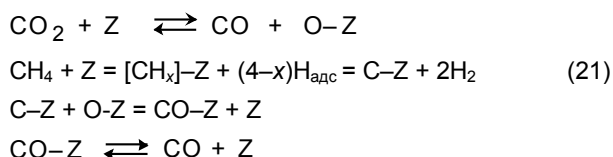
В случае малых конверсий уравнение имеет более простой вид:

$$r = kp_{CH_4} p_{CO_2} / p_{CO}^2 \quad (20)$$

Практически все исследователи отмечают, что конверсия CO водяным паром протекает с большими скоростями, чем углекислотная конверсия CO<sub>2</sub>.

### Механизм конверсии смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub>

В большинстве предлагаемых механизмов углекислотной конверсии метана (см. обзоры [1, 2]) рассматривается диссоциативная адсорбция метана и CO<sub>2</sub>, отличающаяся от схемы (11) отсутствием стадии взаимодействия CH<sub>x</sub> с водой [10, 52]. Предполагается последовательная диссоциация CH<sub>4</sub> на поверхности с образованием частиц CH<sub>x</sub> и C и их взаимодействие с адсорбированным атомом O, а не с водой. Эти процессы отражает схема:



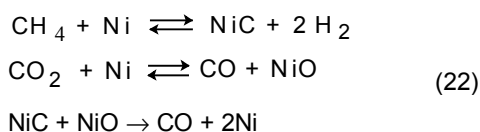
Диоксид углерода может также непосредственно реагировать с поверхностным углеродом по реакции, обратной реакции Будуара (9).

По данным [86] диссоциация метана на никеле протекает преимущественно на малых кристалликах металла. Обнаружен также эффект структурной чувствительности диссоциации метана, на гранях кристалла Ni диссоциация CH<sub>4</sub> следует ряду: Ni(110) > Ni(100) > Ni(111) [87]. Как показано импульсным методом, в условиях реакции (3) в зависимости от природы катализатора



образуются различные промежуточные соединения  $\text{CH}_x$ :  $x = 2,7$  для  $\text{Ni/MgO}$ ,  $2,5$  для  $\text{Ni/SiO}_2$ ,  $2,4$  для  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ,  $1,9$  для  $\text{Ni/TiO}_2$ ,  $1,0$  для  $\text{Co/SiO}_2$  и  $0,75$  для  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  [88, 89]. Вещества  $\text{CH}_x$  с малыми значениями  $x$  легче дают углеродные отложения. По мнению [90], Н-спилловер на носитель минимизирует углеобразование, сдвигая равновесие в сторону  $\text{CH}_x$  с большими значениями  $x$ . Скорость разложения  $\text{CH}_4$  в условиях реакции (3), по-видимому, выше, чем скорость разложения одного  $\text{CH}_4$ , без участия  $\text{CO}_2$  [2]. Поэтому схема (11) нуждается в соответствующих уточнениях.

С механизмом (21) согласуется ряд экспериментальных данных. Так, величина КИЭ для конверсии смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  на  $\text{Ni/SiO}_2$  больше, чем в случае образования  $\text{CO}$  только из метана. Это объясняется двумя маршрутами генерации  $\text{CO}$ : одна молекула  $\text{CO}$  образуется из  $\text{CH}_4$ , а другая — из  $\text{CO}_2$  [67]:



Подобный же результат был получен с помощью метода изотопного обмена и ИК-спектроскопии диффузного рассеяния *in situ* [91]. Диссоциативная адсорбция метана и  $\text{CO}_2$  на нанесенном родиевом катализаторе была доказана в экспериментах с мечеными молекулами  $^{13}\text{CH}_4$  и  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что реакция (3) протекает по окислительно-восстановительному механизму (21):  $\text{CO}_2$  окисляет поверхность катализатора, а  $\text{CH}_4$  восстанавливает ее.

Большой цикл работ по исследованию механизма углекислотной конверсии метана на  $\text{Ni/SiO}_2$ ,  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  и других катализаторах методами ТАР-реактора (ТАР — temporary analysis of products), изотопного обмена, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ферромагнитного резонанса, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии выполнен К. Миродатосом с сотр. [92—102].

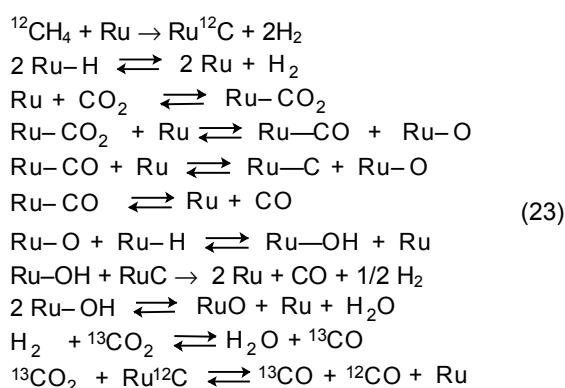
Исследование конверсии  $\text{CH}_4$  на  $\text{Ni/SiO}_2$  методом изотопного обмена ( $^{12}\text{CH}_4$  и  $^{13}\text{CO}_2$ ) показало, что после импульса  $^{12}\text{CH}_4$  наблюдается быстрое выделение  $\text{H}_2$ , а на поверхности катализатора, очевидно, остается слой карбида  $\text{Ni}_x\text{C}$ , наиболее вероятный его состав  $\text{Ni}_2\text{C}$  или  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Карбидоподобные формы в условиях реакции остаются стационарными и могут гидрироваться обратно в  $\text{CH}_4$ . После импульса  $^{13}\text{CO}_2$  регистрируются два импульса  $\text{CO}$ : сначала образуется  $^{13}\text{CO}$  из  $^{13}\text{CO}_2$ , на поверхности остается  $\text{O}_{\text{адс}}$ , затем образуется  $^{12}\text{CO}$  за счет взаимодействия  $\text{O}_{\text{адс}}$  с  $\text{CH}_4$  или с  $^{12}\text{C}_{\text{адс}}$  после разложения  $\text{CH}_4$ . Решеточный подповерхностный кислород в образовании  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  не участвует. Диоксид  $\text{CO}_2$  находится в обратимом равновесии с поверхностью и с первой молекулой  $\text{CO}$ . Образование второй молекулы  $\text{CO}$  является лимитирующей стадией и лимитирует здесь медленная диффузия атомов  $\text{C}$  и  $\text{O}$ . Таким образом, согласно [92—102] и вопреки мнению большинства других исследователей, в углекислотной конверсии метана на  $\text{Ni/SiO}_2$  лимитирующая стадия не включает диссоциацию  $\text{C—H}$ -связи, а небольшое значение КИЭ ( $k_{\text{CH}_4}/k_{\text{CD}_4}$ ) может быть объяснено разрывом  $\text{C—H}$ -связи в обратимой стадии диссоциации метана.

В отличие от реакции на  $\text{Ni/SiO}_2$ , для процессов на  $\text{Ru/SiO}_2$ ,  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru/C}$  лимитирующей стадией являет-

ся диссоциация  $\text{CH}_4$ , а затем  $\text{CO}_2$  реагирует с адсорбированным углеродом с образованием  $\text{CO}$  [99, 101]. Накопление углерода здесь минимально и, следовательно, выделение водорода и последующее его окисление подавлено.

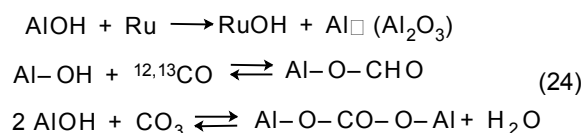
На катализаторе  $\text{Ru/SiO}_2$ , поскольку  $\text{SiO}_2$  является довольно инертным носителем, вся реакция  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  протекает на фазе  $\text{Ru}$ . Быстрое отравление катализатора вызвано образованием промежуточного углерода, склонного к полимеризации и дальнейшей графитизации. В случае реакции на  $\text{Ru/C}$  носитель-графит собирает частички  $\text{CH}_x$ , что уменьшает время жизни образующегося углерода на  $\text{Ru}$  и обуславливает очень высокую стабильность этого катализатора. В реакции на  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  участвуют также группы  $\text{AlOH}$ , подпитываемые спилловером адсорбированных частиц  $\text{H}$  и  $\text{O}$   $\text{Ru}$ , что ограничивает дезактивацию катализатора.

В общем случае на  $\text{Ru}$ -фазе нанесенных рутениевых катализаторов протекают необратимая диссоциация  $\text{CH}_4$  и следующие процессы:



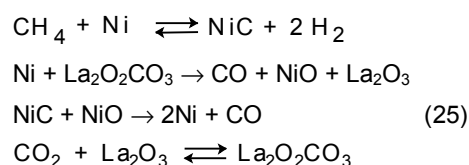
Последнее уравнение показывает, что обе молекулы  $\text{CO}$  образуются в одной реакции на катализаторе  $\text{Ru/SiO}_2$ , но имеют разное происхождение.

На  $\text{Ru/Al}_2\text{O}_3$  протекают еще реакции с участием  $\text{AlOH}$ -групп:



К выводу о простом механизме со стехиометрическим разложением  $\text{CH}_4$  на основании импульсных измерений приходят также в работах [103, 104]. Однако здесь следует иметь в виду, что импульсный метод может и не выявить образования частиц  $\text{CH}_x$ , которые принимаются большинством авторов как промежуточные. Есть данные [78], что на нанесенных  $\text{Ni}$ -катализаторах число оборотов для разложения  $\text{CH}_4$  на  $\text{C}$  и  $\text{H}_2$  много ниже, чем для конверсии  $\text{CH}_4$  с  $\text{CO}_2$ .

Более сложная картина наблюдается в случае реакции на  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ . Как показывает метод изотопного обмена, молекулы  $^{13}\text{CO}$  и  $^{12}\text{CO}$  получают при взаимодействии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  с катализатором:

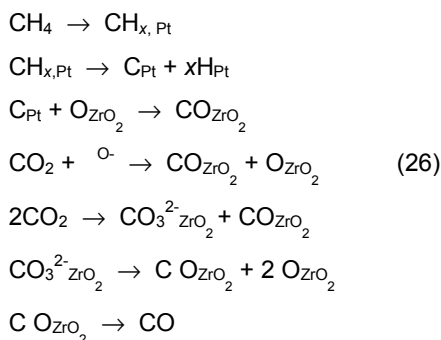


На металлах, нанесенных на оксид с основными свойствами, реакция протекает на границе металл-оксид, причем метан диссоциирует на металлической поверхности, а  $\text{CO}_2$  образует карбонат на носителе. Таким образом, катализатор  $\text{Ni/SiO}_2$  является монофункциональным, а катализатор  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  — бифункциональным.

Заключение о большей скорости обратной реакции Будуара по сравнению с диссоциацией  $\text{CO}_2$  и диссоциацией  $\text{CH}_4$  на  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  дано и в [105, 106] (изучение кинетики углекислотной конверсии метана методом изотопного обмена). Методы ТАР-реактора и ИК-спектроскопии показали [107], что интенсивность линий  $\text{CO}_2$  после впуска смеси  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  на  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  проходит через максимум, а затем образуется  $\text{CO}_3^{2-}$ , так что механизм с участием реакции Будуара весьма вероятен.

Методы ТАР-реактора и ИК-спектроскопии применили также для исследования конверсии смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  на катализаторах  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Pt/ZrO}_2$  [108—111]. Установлено, что селективность образования  $\text{CO}$  определяется одним и тем же промежуточным веществом и зависит от содержания атомарного кислорода на каталитической поверхности. Оксид  $\text{ZrO}_2$  ответственен за активацию  $\text{CO}_2$ , он частично восстанавливается и реокисляется в условиях реакции. Замещение решеточного кислорода в  $\text{ZrO}_2$  кислородом из  $\text{CO}_2$  — медленная стадия процесса. После импульса  $\text{CO}_2$  единственными регистрируемыми частицами, которые остаются достаточно долго на поверхности, являются поверхностные  $\text{OH}$ -группы. Очевидно,  $\text{O}_{\text{адс}}$  после активации  $\text{CO}_2$  реагирует с метаном. Природа  $\text{O}_{\text{адс}}$  неясна, это могут быть и реакционноспособные  $\text{OH}$ - или  $\text{CO}_3$ -группы. Метан не диссоциирует на  $\text{ZrO}_2$ , но диссоциирует на  $\text{Pt/ZrO}_2$ .

Катализатор  $\text{Pt/ZrO}_2$  активнее, чем платина на других носителях. Возможно при этом образуется сплав  $\text{Pt}_{1-x}\text{Zr}$ . Предложена следующая схема механизма конверсии на  $\text{Pt/ZrO}_2$ :



Еще в одной работе с использованием метода ТАР-реактора [112] показано, что не атомы  $\text{O}$ , а поверхностные  $\text{OH}$ -группы реагируют с поверхностными частицами  $\text{C}$  или  $\text{CH}_x$ :

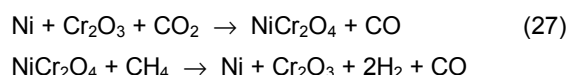


Однако в большинстве работ ключевыми промежуточными частицами считают адсорбированные атомы кислорода. В работе [113] предполагается корреляция скорости образования  $\text{CO}$  в смешанной конверсии  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  с прочностью связи металла с  $\text{O}_{\text{адс}}$ . По мнению авторов [2], такую корреляцию нельзя считать достоверной и даже если она существует, это еще не

доказывает, что атомы  $\text{O}_{\text{адс}}$  являются ключевыми интермедиатами.

Исследование реакции (3) на  $\text{NiO/MgO}$  при  $800^\circ\text{C}$  (изотопный метод) показало [114], что в этих условиях на катализаторе присутствуют два типа кислорода: адсорбированный, взаимодействующий с  $\text{C}_{\text{адс}}$ , и решеточный, реагирующий значительно медленнее. Реакция (3) протекает по окислительно-восстановительному механизму.

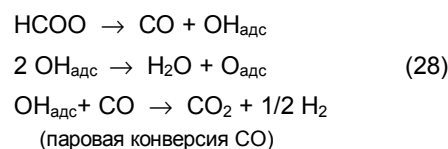
Окислительно-восстановительный механизм углекислотной конверсии метана на  $\text{Ni}$ -катализаторах, нанесенных на  $\text{MgO}$ , принимается и в работах Института химической физики РАН [40]. Окисление  $\text{Ni}$  и восстановление  $\text{NiO}$  ускоряется на катализаторе  $\text{Ni-Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ . Процесс протекает через промежуточное образование шпинели по суммарному стехиометрическому уравнению:



Диссоциация метана происходит, по-видимому, на  $\text{Ni}$  или  $\text{NiC}$ , а активация  $\text{CO}_2$  осуществляется за счет участия кислорода шпинели  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , вероятно, через промежуточное образование карбоната  $\text{MgCO}_3$ .

Рассмотрена возможность окислительно-восстановительного механизма углекислотной конверсии метана на системе  $\text{Pt/CeO}_2$  [115]. Здесь  $\text{Pt}$  активирует  $\text{CH}_4$ , а  $\text{CeO}_{2-x}$  активирует (восстанавливает)  $\text{CO}$ .

В ряде работ фиксировали образование карбонатов на металлических катализаторах, нанесенных на основные носители. Например, было показано [77], что на  $\text{Pt/ZrO}_2$  восстановление  $\text{CO}_2$  происходит через образование карбоната циркония вблизи границы  $\text{ZrO}_2$  с  $\text{Pt}$ . Углерод на металле восстанавливает этот карбонат до формиата. Далее протекают реакции:



Можно предположить, что на разных катализаторах механизм различен: на чистых металлах и на металлах, нанесенных на нейтральные носители типа  $\text{SiO}_2$ , более вероятно полная диссоциация  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , а на металлических катализаторах с основными носителями вероятнее промежуточное образование карбоната.

В ИК-спектрах поверхностных соединений, изученных *in situ*, а также после завершения реакции (3), были обнаружены монодентатные и бидентатные комплексные карбонаты, гидрокарбонаты, формиатные комплексы, линейные и мостиковые карбонилы, группы  $\text{CH}_x$  и  $\text{HCO}$ . Предполагается участие в некоторых механизмах и этих промежуточных веществ. Показано [47], что атомы  $\text{H}$  способствуют разложению карбонатов.

В условиях углекислотной конверсии метана на  $\text{Pt/TiO}_2$ ,  $\text{Pt/SiO}_2$ ,  $\text{Pt/ZrO}_2$ ,  $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3$  преобладающим поверхностным соединением является адсорбированный  $\text{CO}$ . Обнаружен также  $\text{CH}_2\text{O}$ . По мнению авторов [9, 56], важнейшим интермедиатом на поверхности является  $\text{CH}_x\text{O}$ —, хотя прямых ИК-спектроскопических подтверждений пока нет. Тем не менее авторы [4, 9, 56] считают, что полученные ими данные свидетельствуют в пользу механизма (15) с вероятными стадиями: обрати-

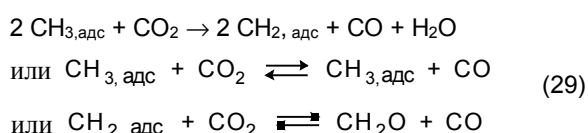
мая диссоциация  $\text{CH}_4$  с образованием  $\text{CH}_x$  и  $\text{H}_2$ , недиссоциативная адсорбция  $\text{CO}_2$  на носителе, диссоциация адсорбированного  $\text{CO}_2$  с участием  $\text{H}$  на границе металл-носитель, реакция  $\text{CH}_x$  с  $\text{O}$  (или с  $\text{OH}$ ) на границе металл-носитель с образованием  $\text{CH}_x\text{O}$ — и последующее разложение этого интермедиата с образованием продуктов реакции  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

По ИК-спектроскопическим данным других исследователей [60] на катализаторах  $\text{Pt/TiO}_2$  и  $\text{Pt/ZrO}_2$  адсорбция и активация  $\text{CO}_2$  протекают по механизму обратной конверсии водяного газа (6) на носителе с участием поверхностных  $\text{OH}$ -групп. Образуются группы  $\text{CH}_x\text{O}$ , а при их разложении —  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Механизм начальных стадий конверсии  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  на никеле, нанесенном на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  или  $\text{La}_2\text{O}_3$ , изучали импульсным методом отклика [116]. На  $\text{NiO}$  адсорбция  $\text{CO}_2$  конкурирует с диссоциацией  $\text{CH}_4$ . На  $\text{La}_2\text{O}_3$  диоксид углерода адсорбируется с образованием карбонатов и формиатов, которые затем разлагаются с выделением  $\text{CO}$  и восстановлением кислородных вакансий. Ресурсы  $\text{O}$  для образования  $\text{CO}$  из  $\text{CH}_4$  обеспечиваются за счет перехода кислорода от  $\text{La}_2\text{O}_3$  к  $\text{Ni}$ . Метан восстанавливает  $\text{NiO}$  и образует вакансии в  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

По данным [12], в случае катализа на  $\text{NiMgO}$ , промотированном  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$  или  $\text{Rh}$ , лимитирующей стадией реакции (3) становится диссоциация  $\text{CO}_2$  или поверхностная реакция  $\text{CH}_x + \text{O}_{\text{адс}}$  вместо диссоциации  $\text{CH}_4$  (для непромотированного  $\text{NiMgO}$ ).

Есть также предположения о промежуточном образовании метильных радикалов. Для выяснения этого механизма на примере конверсии  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  на  $\text{Rh/SiO}_2$  на катализатор адсорбировали радикалы  $\text{CH}_3$ , полученные разложением азометана [117]. По ИК-спектрам было установлено, что частицы  $\text{CH}_3$ , адс реагируют с  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  из газовой фазы при температуре более  $100^\circ\text{C}$ , поэтому кокс не отлагается на катализаторе. При этой же температуре радикалы  $\text{CH}_3$ , адс разлагаются в вакууме, причем разложение ускоряется под действием  $\text{CO}_2$ . Большая часть  $\text{CH}_3$  адсорбируется на носителе  $\text{SiO}_2$ , а  $\text{Rh}$  участвует в дальнейших превращениях. Метан при этой температуре на катализаторе не адсорбируется. Предполагается протекание следующих реакций:



Существование  $\text{CH}_3$ -групп в условиях реакции  $\text{CH}_4+\text{CO}_2$  на  $\text{Ni/SiO}_2$  показано также методами температурно-программируемого восстановления и температурно-программированной реакции (ТПР) [118]. Наблюдалось образование  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Группы  $\text{CH}_3$  на поверхности могут взаимодействовать с адсорбированными атомами  $\text{O}$  с образованием групп  $\text{CH}_x\text{O}$ — и далее  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ .

Проводилось изучение механизма углеобразования. Установлено [119], что после диссоциации  $\text{CO}$  на  $\text{Ni}$  атомы углерода мигрируют в подповерхностный слой никеля, индуцируя его реконструкцию, удлинение связей  $\text{Ni-Ni}$  и последующее более глубокое проникновение в металлический кристаллит вплоть до отложения углерода на обратной поверхности кристаллита. Электронно-микроскопическое исследование [120] показало разные свойства углерода, образовавшегося по реакциям (8) и (9). В случае смеси  $\text{CO}+\text{CO}_2$  углерод капсулируется, а из смеси  $\text{CH}_4+\text{H}_2$  формируются графитовые пластинки и нити. Отсюда следует вывод, что вначале

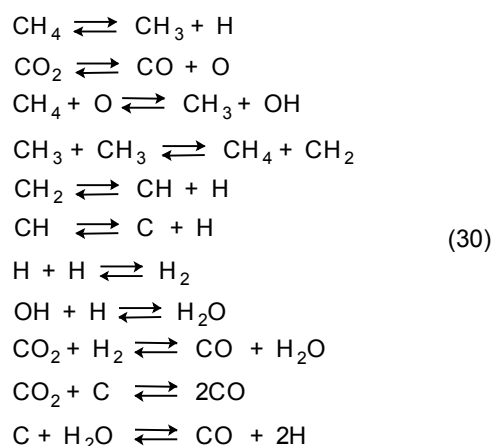
образуется  $\text{C}$  из  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , а вторичный углерод осаждается при диссоциации метана.

Методом температурно-программированного гидрирования после завершения реакции на  $\text{Ni/MgO}$  были обнаружены две формы углерода: аморфный  $\alpha$ - $\text{C}$ , гидрирующийся при  $270\text{—}420^\circ\text{C}$  и  $\beta$ - $\text{C}$ , гидрирующийся выше  $600^\circ\text{C}$ , по-видимому, это графит. Углерод образуется преимущественно на малых частицах никеля [121].

Проведение температурно-программированного процесса взаимодействия  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  на катализаторах  $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$ ,  $3\%\text{Ni/MgO}$  и  $3\%\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  позволило выявить, что углерод образуется как при диспропорционировании  $\text{CO}$ , так и при диссоциации метана [18]. При этом происходит быстрое окисление  $\text{CH}_x$  на  $\text{Ni}$  под действием  $\text{CO}_2$ . На всех трех изученных катализаторах температура пика взаимодействия  $\text{C}+\text{CO}_2$  одна и та же ( $\sim 550^\circ\text{C}$ ), что указывает на отсутствие взаимодействия между катализатором и осажденным углеродом. На восстановленном катализаторе  $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$  реакция между  $\text{CO}_2$  и  $\text{Ni}$  протекает при температуре на  $40^\circ\text{C}$  ниже, чем на остальных катализаторах. Авторы [18] приходят к выводу, что возможны два маршрута активации  $\text{CO}_2$ : 1) на носителе вблизи границы с  $\text{Ni}$  и 2) на частицах  $\text{Ni}$ . Первый маршрут более благоприятен для ингибирования углеобразования.

В опытах со смесями  $^{13}\text{CH}_4 + ^{12}\text{CO}_2$  на катализаторе  $\text{Ni/CaO-Al}_2\text{O}_3$  также было установлено, что углерод образуется как из  $\text{CO}$ , так и из  $\text{CH}_4$  [38]. Высокотемпературный пик поглощения  $\text{H}_2$  в ТПР-экспериментах ( $450\text{—}600^\circ\text{C}$ ) приписан спилловеру водорода с  $\text{Ni}$  на носитель.

Квантовомеханический расчет реакции  $\text{CO}_2+\text{CH}_4$  на  $\text{Cu}(111)$ ,  $\text{Ni}(111)$ ,  $\text{Pd}(111)$ ,  $\text{Pt}(111)$ ,  $\text{Rh}(111)$ ,  $\text{Ru}(111)$ ,  $\text{Ir}(111)$  и  $\text{Fe}(111)$  методом UBI-QEP (unity bond index – quantum exponential potential) [122] показал, что лимитирующими стадиями являются как диссоциация  $\text{CH}_4$ , так и диссоциация  $\text{CO}_2$ , причем оба процесса ускоряют друг друга. Рассмотрев 84 возможных реакции на поверхности, авторы пришли к следующей более вероятной схеме:

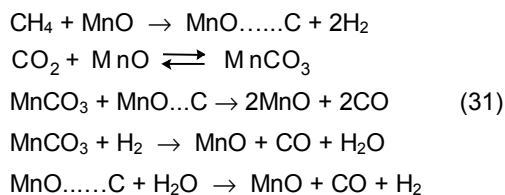


Ряд каталитической активности, по их расчетам, примерно соответствует экспериментальным данным:  $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Pd} > \text{Pt} > \text{Cu}$ .

Однако для практики  $\text{Ni}$  предпочтительнее  $\text{Fe}$ , потому что никель менее подвержен коксоотложению, а  $\text{Ru}$  лучше  $\text{Rh}$ , поскольку рутений дешевле.

Промежуточное образование карбонатов в углекислотной конверсии метана на оксидных катализаторах было доказано в наших работах [65]. Согласно кинетическим данным и методу термодесорбции и рентгено-

фазового анализа на нанесенных оксидно-марганцевых катализаторах процесс протекает по механизму



Таким образом, продукт реакции — CO образуется в результате восстановительного разложения карбоната при его взаимодействии с углеродом (или карбидом, или  $\text{CH}_x$ ) или с  $\text{H}_2$ .

До сих пор не был рассмотрен вопрос о возможных гомогенных стадиях в углекислотной конверсии метана. Между тем, появились сведения о гетерогенно-гомогенном механизме другой эндотермической реакции, а именно, паровой конверсии  $\text{CH}_4$  в синтез-газ (1). Авторы [123, 124] связали наблюдаемое ими увеличение скорости реакции при уменьшении навески Ni-катализатора ГИАП-16 с реализацией гетерогенно-гомогенного механизма с вылетом в объем промежуточных частиц, например метильных радикалов. Кинетика и механизм реакций (1) и (3) близки. Поэтому не исключено наличие гомогенных стадий и в конверсии  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ . В нашей работе [40] также был обнаружен аналогичный эффект для реакции (3) — небольшой рост конверсии с уменьшением навески Ni-Cr/MgO-катализатора. Однако величина эффекта не настолько велика, чтобы принять его как доказательство гетерогенно-гомогенного механизма.

Таким образом, совокупность данных большого числа работ доказывает существование двух основных механизмов реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ : 1) диссоциация  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  и последующее взаимодействие атомарных фрагментов C, H и O на массивных металлических катализаторах или на металлах, нанесенных на инертные носители, и 2) диссоциация  $\text{CH}_4$  и взаимодействие фрагментов C или  $\text{CH}_x$  с  $\text{CO}_2$  или с  $\text{CO}_3^{2-}$  на металлах, нанесенных на основные носители. В последнем случае взаимодействие облегчается в присутствии добавок оксидов переходных металлов, участвующих в восстановлении  $\text{CO}_2$ .

### Некоторые вопросы технологии конверсии метана

Как было отмечено выше, промышленному применению углекислотной конверсии метана препятствуют, во-первых, высокая эндотермичность процесса, иными словами высокие энергозатраты, во-вторых, низкая стабильность катализатора по отношению к закоксовыванию. В рамках проблемы борьбы с закоксовыванием ведутся поиски новых катализаторов. Мы уже упоминали работы фирмы «Topsøe» [5] по снижению отравления Ni-катализатора, а следовательно, и его закоксованности.

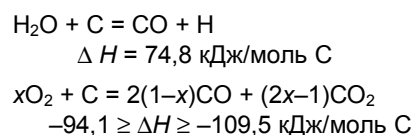
Что касается уменьшения энергозатрат, то основным подходом к решению этой проблемы является разработка различных комбинаций реакции (3) с экзотермическими реакциями, чаще всего с парциальным окислением метана (2) или с полным окислением метана до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Пытались провести углекислотную конверсию метана с использованием мембранного реактора с разделением стадий активации  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  [125]. Мембрану

$\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  готовили путем электроосаждения Pd на носитель. Испытания при 350—600 °C показали, что конверсия  $\text{CH}_4$  возрастает от 4 до 20% по сравнению с обычным процессом на том же катализаторе, выход CO увеличивается от 4 до 20%, а выход  $\text{H}_2$  — от 8 до 18%. Однако коксообразование сильно сказывается на работе мембраны и авторы [125] пришли к заключению о нецелесообразности применения мембраны для проведения углекислотной конверсии метана.

Для осуществления кислородной и углекислотной конверсии метана была использована также мембрана  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_x$ , проницаемая для кислорода [126]. В кислородной конверсии при 850 °C и больших соотношениях  $\text{CH}_4:\text{O}_2$  конверсия  $\text{CH}_4$  и селективность превращения в CO составили более 98%. В углекислотной конверсии высокая активность и селективность достигались при 900 °C. В смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  в течение более 100 ч наблюдалась стабильная конверсия  $\text{CH}_4$ , 90—92% и  $\text{CO}_2$ , 94—96% при селективности превращения в CO, близкой к 100%.

В большей части работ по автотермической конверсии водяного газа рассматривается комбинация углекислотной конверсии (3) с паровой (1) и кислородной (2). Кроме решения проблемы термонеutrальности, добавление  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$  приводит к минимизации углеобразования за счет реакций



Для проведения смешанной конверсии  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  выгодно использовать комбинацию двух катализаторов: активного катализатора глубокого окисления  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и лучшего катализатора паровой конверсии  $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [127]. Последовательное расположение двух катализаторов (сначала Pt, затем Ni) дает меньший эффект, чем смешение обоих катализаторов. Фирма «Topsøe» предложила комбинацию некаталитической кислородной конверсии метана в синтез-газ (900—1150 °C, но в зоне горения температура может достигать до 1900 °C) и последующей паровой конверсии на Ni-катализаторе при той же температуре (900—1150 °C) [128]. Весь процесс протекает в одной керамической трубе при низком потреблении кислорода ( $\text{O}_2:\text{CH}_4 = 0,55\text{—}0,60$ ).

В работе [129] описана комбинация реакторов некаталитического глубокого окисления и паровой конверсии метана, монтируемых в одном аппарате, а также системы из двух каталитических реакторов. В автотермическом реакторе фирмы «Exsson» смесь  $2\text{CH}_4:1\text{H}_2\text{O}$  поступает на дно реактора в кипящий слой катализатора  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а кислород, необходимый для сжигания угля на катализаторе, вводится отдельными порциями в кипящий слой.

Подобные же приемы, а именно, применение смесей  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ , двухстадийный процесс «глубокое окисление  $\text{CH}_4$  + углекислотная конверсия», смешение катализаторов, в принципе применимы и для создания автотермического процесса на базе углекислотной конверсии метана.

В работе [130] описан реактор со стенками, «интегрирующими тепло». Реактор представляет собой керамическую трубку, на внешней и внутренней поверхности которой нанесен катализатор  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5). Керамическая трубка помещается в другую трубку из металла с низкой теплопроводностью. Газовая смесь поступает во

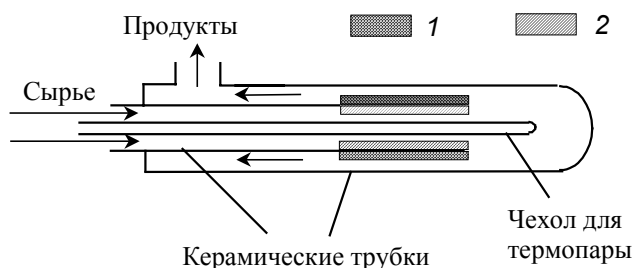


Рис. 5. Схема комбинированного реактора конверсии метана, интегрированного по теплу [130]:

1 — пленка катализатора сжигания; 2 — пленка катализатора конверсии

внутреннюю трубку, где протекает экзотермический процесс горения метана. За счет передачи значительной доли генерируемой теплоты через стенку к внешней поверхности трубки на ней осуществляются эндотермические реакции  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Благодаря такому устройству удается поддерживать довольно постоянную температуру по длине реактора. Подобный принцип «труба в трубе» был проверен нами при исследовании углекислотной конверсии метана в сочетании с кислородной конверсией на оксидно-марганцевом катализаторе, нанесенном на внешнюю и внутреннюю стенки реактора.

В нашей работе [131] было найдено, что в нестационарных условиях на оксидно-марганцевых катализаторах протекает окислительная конденсация метана. Это позволило предложить термонеutralный трехстадийный процесс, включающий 1) эндотермическую углекислотную конверсию  $\text{CH}_4$ , 2) экзотермическую окислительную конденсацию  $\text{CH}_4$  и 3) экзотермическое реокисление катализатора. Для точной компенсации энергозатрат на третьей стадии к кислороду добавлялось некоторое количество метана с целью получения дополнительного количества теплоты за счет его глубокого окисления.

Появились новые работы по автотермической конверсии метана. В [132] рассматривается автотермическая конверсия  $\text{CH}_4$  при высоком давлении (40—100 атм), пригодном для дальнейшего синтеза метанола и диметилового эфира. Первая стадия — сжигание  $\text{CH}_4$  в газовой горелке, вторая стадия — паровая и углекислотная конверсия  $\text{CH}_4$  в кипящем слое катализатора. Расчет показал, что при увеличении давления надо повышать температуру на выходе, но это может приводить к спеканию катализатора и порче кипящего слоя. Отметим, что данный кинетический расчет включал 49 промежуточных веществ и 277 элементарных реакций, в том числе реакции  $\text{C}_2$ -углеводородов. Положительная роль давления проявляется в уменьшении выхода  $\text{C}_2\text{H}_2$  и снижении сажеобразования.

Кислородно-углекислотная конверсия метана на  $\text{Pt/ZrO}_2$ ,  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  в температурном интервале 550—800 °C была изучена в работе [133]. Выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  для смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  (от 3 до 11%  $\text{O}_2$ ) при каждой использованной температуре были выше, чем для смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ , отложение углерода снижено и борется с «горячим пятном» на катализаторе проще. При содержании в смеси 11%  $\text{O}_2$  выходы  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  близки к выходам, соответствующим кислородной конверсии  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  (95% при 800 °C). Реакция протекает в две стадии: 1) глубокое окисление  $\text{CH}_4$  и 2) конверсия  $\text{CH}_4$  с

$\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Это обстоятельство осложняет проведение автотермического процесса.

Снижение углеобразования в конверсии смесей  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  и  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  на катализаторе  $\text{Ni/MgO/алюмосиликат}$  наблюдали в работе [134]. Тепловой эффект процесса при 800 °C в смеси  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{O}_2 = 60:16:24$  близок к нулевому. Получается синтез-газ состава  $2\text{H}_2:1\text{CO}$ .

В работе [135] рассмотрены факторы, способствующие эффективной автотермической парокислородной конверсии  $\text{CH}_4$  с получением синтез-газа состава  $2\text{H}_2:\text{CO}$ . Как отмечено в [136], в смесях  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  на катализаторе  $\text{Li/NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  «горячее пятно» сохраняется даже в случае полностью термонеutralной смеси, хотя  $\text{CO}_2$  сглаживает это пятно. На протяжении 100-часового испытания при 750 °C при исходном составе  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$  и  $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 10:1$  сохранялась стабильная конверсия  $\text{CH}_4$  (95%) и  $\text{CO}_2$  (97%) с селективностью образования  $\text{H}_2$  94% и  $\text{CO}$  100% при конечном составе  $\text{H}_2:\text{CO} = 1,7:1$ . С увеличением содержания  $\text{O}_2$  в смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  конверсия  $\text{CH}_4$  растет, а конверсия  $\text{CO}_2$  проходит через максимум. На выход продуктов сильно влияет образование «горячего пятна» в слое катализатора в присутствии  $\text{O}_2$ .

Предложен солнечный реактор для проведения эндотермической реакции  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  на катализаторах  $\text{Rh}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на керамике [137]. Для условий процесса 700—800 °C и 3,5 атм поглощаемая мощность реактора составляет 200—300 кВт, конверсия  $\text{CH}_4$  — 80%. Проблемой и в этом случае остается зауглероживание катализатора.

Наиболее перспективным путем осуществления автотермической конверсии является сочетание в одном реакторе реакций (1), (2), (3), (6), а также глубокого окисления метана. Основная трудность в создании таких реакторов связана с протеканием указанных реакций при разных температурах, что ставит проблему пространственного разделения участков катализатора с выделением и с поглощением тепла. В качестве возможного решения в работах японских исследователей предлагается проводить конверсию смеси  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  в кипящем слое. При этом, однако, не всегда можно получить необходимый состав конечной смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$ .

\*\*\*

Автор благодарит японскую энергетическую программу NEDO за финансовую поддержку работ по углекислотной конверсии метана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dybkjaer J., Hansen J.B. Proc. IV Int. Natural Gas Conversion Symp. Kruger National Park, South Africa, 1995. Amsterdam: Elsevier, 1997, p. 99—116.
2. Fleisch T.N., Basu A., Gradassi M.J., Masin J.C. Ibid., p. 117.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, с. 350.
4. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catal. Revs., 1999, v. 41, № 1, p. 1—42.
5. Rostrup-Nielsen J.R. Stud. Surf. Sci. Catal., 1991, v. 68, p. 85.
6. Zhang Z.L., Verykios X.E. Catal. Today, 1994, v. 21, p. 589.
7. Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T. et al. J. Appl. Catal., 1996, v. A144, p. 111.
8. Yamazaki O., Nozaki T., Omata K., Fujimoto K. Chem. Lett., 1992, p. 1952.

9. Ozaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. Catal. Lett., 1995, v. 34, № 1—2, p. 59—65.
10. Wang H.Y., Au C.T. Ibid., 1996, v. 38, № 1—2, p. 72—79.
11. Yamazaki O., Tomishige K., Fujimoto K. Appl. Catal., 1996, v. A136, № 1, p. 49—56.
12. Chen Y.-G., Tomishige K., Fujimoto K. Chem. Lett., 1997, p. 999—1000.
13. Chen T.-G., Tomishige K., Fujimoto K. Appl. Catal., 1997, v. A161, № 1, p. 11—17.
14. Chen Y.G., Tomishige K., Fujimoto K. Ibid., 1997, v. A163, № 1—2, p. 235—248.
15. Chen Y.-G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K. Ibid., 1997, v. A165, № 2, p. 335—347.
16. Tomishige K., Chen Y., Yamazaki O. e.a. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 861—866.
17. Tomishige K., Fujimoto K. Catalysis Surveys from Japan, 1998, v. 2, № 1, p. 1—15.
18. Fujimoto K., Tomisige K., Yamazaki O. e.a. Res.Chem.Intermed., 1998, v. 24, № 3, p. 259—271.
19. Tomishige K., Yamazaki O., Chen Y-G. e.a. Catal. Today, 1998, v. 45, № 1—4, p. 35—39.
20. Tomishige K., Chen Y., Li X. e.a. Stud. Surface Sci. Catal., 1998, v. 114, p. 375—378.
21. Himeno Y., Tomishige K., Fujimoto K. Sekiyu Gakkaishi, 1999, v. 42, № 4, p. 252—257.
22. Tomishige K., Chen Y.-G., Fujimoto K. J. Catal., 1999, v. 181, № 1, p. 91—103.
23. Chen Y.-G., Tomisige K., Yokoyama K., Fujimoto K. Ibid., 1999, v. 184, № 2, p. 479—490.
24. Томишиге К., Химено И., Ямазаки О. и др. Кинетика и катализ, 1999, т. 40, № 3, с. 432—439.
25. Ruckenstein E., Hu Y.H. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, v. 37, № 5, p. 1744—1777.
26. Hu Y.H., Ruckenstein E. Catal. Lett., 1997, v. 43, № 1—2, p. 71—77.
27. Kim J.-H., Suh D.J., Park T.-J., Kim K.-L. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 771—776.
28. Kroll V.C.H., Swaan H.M., Mirodatos C. J.Catal., 1996, v. 161, p. 409.
29. Lemonidou A.A., Goula M.A., Vasalos J.A. Catal. Today, 1998, v. 46, № 2—3, p. 175—183.
30. Nichio N.N., Casella M.L., Ponzi E.N., Feretti O.A. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 723—748.
31. Wang S., Lu C.Q. Appl. Catal., 1998, v. A169, № 2, p. 271—280.
32. Ito M., Tagawa T., Gato S. Ibid., 1999, v. A177, № 1, p. 15—23.
33. Wang S., Lu C.Q. Ibid., 1998, v. B16, № 3, p. 269—277.
34. Quincices C.E., Perez de Vargas S., Diaz A. e.a. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 837—842.
35. Masai M., Kado H., Miyake A. e.a. In: Methane Conversion. Eds. B.M. Biddy, C.D. Chang, e.a. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 67.
36. Halliche D., Bauarab R., Cherifi O., Bettahar M.M. Catal. Today, 1996, v. 29, № 1—4, p. 373—377.
37. Halliche H., Bouarab R., Cherifi O., Bettahar M.M. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 699—704.
38. Cheng Z., Wu Q., Li J., Zhu Q. Catal. Today, 1996, v. 30, № 1—3, p. 147—156.
39. Slagtern A., Olsbie U., Bloom R. e.a. Appl. Catal., 1997, v. A165, № 2, p. 374—390.
40. Olsbie U., Wurzel T., Mleczko L. Ind.Eng.Chem.Res., 1997, v. 36, № 12, p. 5180—5188.
41. Wang S., Lu C.Q. Appl. Catal., 1998, v. B19, № 3—4, p. 267—277.
42. Chen P., Zhang H.B., Lin G.D., Tsai K.R. Appl. Catal., 1998, v. A166, № 1—2, p. 343—350.
43. Исаев О.В., Корчак В.Н., Крылов О.В. и др. Кинетика и катализ (в печати).
44. Bouarab R., Menad S., Halliche D. e.a. Ibid., p. 717—722.
45. Ascension Montoya J., Robero E., Monzou A. Abstr. IV Europacat. Rimini, Italy, 1999, P/II/02, p. C71.
46. Provendier H., Petit C., Estoumes C., Kienemann A. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 741—746.
47. Nam J.W., Chae H., Lee S.H. e.a. Ibid., p. 843—848.
48. Suzuki S., Hayakawa T., Hamakawa S. e.a. Ibid., p. 783—788.
49. Hayakawa T., Suzuki S., Nakamura J. e.a. Appl. Catal., 1999, v. A183, № 2, p. 273—285.
50. York A.P.E., Suhartanto T., Green M.L.H. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 777—782.
51. Bouard R., Cherifi O., Auroux A. Abstr. IV Europacat. Rimini. Italy. 1999, P/II/019.
52. Erdohelyi A., Fodor K., Solymosi F. Proc. IV Int. National Gas Conversion Symp. Kruger National Park, South Africa, 1995. Amsterdam: Elsevier, 1997, p. 525—530.
53. Crisafulli C., Scire S., Maggiore R. e.a. Catal. Lett., 1999, v. 59, № 1, p. 21—26.
54. Bitter J.H., Seshan V., Lercher J.A. J.Catal., 1997, v. 171, № 1, p. 279—286; 1998, v. 176, № 1, p. 93—101.
55. O'Connor A.M., Ross J.R.H. Abstr. 5-th European Workshop on Methane Activation. Limerik, Ireland, 1997.
56. Bradford M.C.J., Vannice M.A. J. Catal., 1998, v. 173, № 1, p. 157—171.
57. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Ibid., 1999, v. 183, № 1, p. 69—75.
58. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Catal. Today, 1999, v. 50, № 1, p. 87—96.
59. Stagg S.M., Romeo E., Padro C., Del Rosco R. J. Catal., 1998, v. 178, № 1, p. 137—145.
60. Gronchi P., Cent P., Del Rosso R. Appl.Catal., 1997, v. A132, № 1, p. 83—92.
61. Stagg S.M., Resasko D.E. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 813—818.
62. Fereiro-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. Appl. Catal., 1998, v. A170, № 1, p. 177—187.
63. Содесава Т. Кинетика и катализ, 1998, т. 40, № 3, с. 452—453.
64. Claridge J.B., York A.P.E., Brungs A.J. e.a. J. Catal., 1998, v. 180, № 1, p. 85—100.
65. Крылов О.В., Мамедов А.Х. Успехи химии, 1995, т. 64, № 9, с. 935—959.
66. Basini L., Sanfilippo D. J. Catal., 1995, v. 157, № 1, p. 162—278.
67. Бодров И. М., Апельбаум Л. О. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 379—384.
68. Бодров И.М., Апельбаум Л.О., Темкин М.И. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 4, с. 696—703.
69. Bradford M.C.J., Vannice M.A. Appl. Catal., 1996, v. A142, № 1, p. 73—122.
70. Klarstrup-Nielsen J.R., Hansen B. J. Catal., 1993, v. 144, p. 38.
71. Claridge J.B., Green M.L.H., Tsang S.C. Catal. Today, 1994, v. 12, p. 455.
72. Yu Z., Choi K., Rosynek M.P., Lunsford J.H. React. Kinet. and Catal. Lett., 1993, v. 51, p. 143.
73. Erdohelyi A., Cserenyi J., Papp E., Solymosi F. Appl. Catal., 1994, v. A108, p. 205.
74. Zhang Z.L., Tsipourari V.A., Efstathiou A.M., Verykios X.E. J. Catal., 1996, v. 158, № 1, p. 51.
75. Nakamura J., Aikawa K., Sato K., Uchijima T. Catal. Lett., 1994, v. 29, p. 261.
76. Basini L., Sanfilippo D. J.Catal., 1995, v. 157, № 1, p. 162.
77. Erdohelyi A., Cserenyi J., Solymosi F. J. Ibid., 1993, v. 141, № 2, p. 287.
78. Mark M.F., Maier W.F. Ibid., 1996, v. 164, № 1, p. 122.
79. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. J.Chem.Soc. Faraday Trans., 1996, v. 92, p. 1627.
80. Osaki T. Ibid., 1997, v. 93, № 4, p. 643—647.
81. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. Catal. Lett., 1997, v. 44, № 1—2, p. 19—21.
82. Osaki T., Fukuya H., Horiuchi T. e.a. J. Catal., 1998, v. 180, № 1, p. 106—109.
83. Wang H.-Y., Au C.T. Catal. Lett., 1996, v. 38, № 1—2, p. 77.
84. Wang H.-Y., Au C.T. Appl. Catal., 1997, v. 155, № 2, p. 239.
85. Zhang Z., Verykios X.E. 1996, v. 38, № 3—4, p. 175.

86. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. Appl. Catal., 1997, v. A155, № 2, p. 229—238.
87. Kuipers E.G.M., Bredijk A.K., van der Wal W.J.J., Geus J.W. J. Catal., 1983, v. 81, p. 429.
88. Beebe T.P., Goodman D.W., Kay B.D., Yates J.Y. J. Chem. Phys., 1987, v. 87, p. 2305.
89. Osaki T., Masuda H., Horiuchi T., Mori T. Catal. Lett., 1995, v. 34, p. 59.
90. Osaki T., Masuda H., Mori T. Ibid., 1994, v. 29, p. 33.
91. Takayasu O., Hongo N., Matsuura I. Stud. Surf. Sci. Catal., 1993, v. 77, p. 305.
92. Kroll V.C.H., Tjatjopoulos G.J., Mirodatos C. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 753—758.
93. Schuurman Y., Mirodatos C. Abstr. IV Eur. Workshop on Methane Activation. Limerik, Ireland, 1997.
94. Schuurman Y., Mirodatos C. Appl. Catal., 1997, v. A151, № 1, p. 305—331.
95. Mirodatos C. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 99—107.
96. Schuurman Y., Kroll V.C.H., Ferreira-Aparero P., Mirodatos C. Catal. Today, 1997, v. 38, № 1, p. 129—135.
97. Slagtern A., Schuurman Y., Leclerk C. e.a. J. Catal., 1997, v. 172, № 1, p. 118—126.
98. Крoль В.К.Х., Делижур П., Миродатос К. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 5, с. 749—757.
99. Schuurman Y., Marquez-Alvarez C., Kroll V.C.H., Mirodatos C. Catal. Today, 1998, v. 46, № 2—3, p. 185—192.
100. Monnet F., Schuurman Y., Cadate Sanches Aires F. e.a. Abstr. IV Europacat. Rimini, Italy, 1999. 0/01/01.
101. Fereiro-Aparicio P., Marguez-Alvarez C., Rodriguez-Ramos I. e.a. J. Catal., 1999, v. 184, № 1, p. 202—212.
102. Kroll V.C.H., Swaan H.M., Lacombe S., Mirodatos C. J. Catal., 1996, v. 164, № 2, p. 387—398.
103. Lercher J.A., Bitter J.H., Hally W. e.a. Stud. Surf. Sci. Catal., 1996, v. 101, p. 463.
104. Tokunaga O., Ogasawara S. React. Kinetics and Catal. Lett., 1989, v. 12, № 1, p. 69—74.
105. Tsipourari V.A., Efstathiou A.M., Verykios X.E. J. Catal., 1996, v. 164, № 1, p. 31—42.
106. Tsipourari V.A., Verykios X.E. Abstr. IV Europacat. Rimini, Italy, 1999. 0/01/02.
107. Gronchi P., Mazzochona C., Centola F. e.a. Abstr. IV Int. Natural Gas Conversion Symp. Kruger National Park, South Africa, 1995. Amsterdam: Elsevier, 1995., REF-9.
108. van Keulen A.N.J., Seshan K., Hoebink J.H.B.J., Ross J.R.H. J. Catal., 1997, v. 166, № 2, p. 306—314.
109. Ross J.R.H., van Keulen A.N.J., Hegarty M.E.S., Seshan K. Catal. Today, 1996, v. 30, № 1—3, p. 193—199.
110. O'Connor A.M., Meunier F.C., Ross J.R.H. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 819—824.
111. Ross J.H., Seshan K., Hegarty M.E.S. Abstr. 215-th ACS Meeting. Dallas, 1998, № 216.
112. Walter K., Buyevskaya O.V., Wolf D., Baerns M. Catal. Lett., 1994, v. 29, № 1—4, p. 261.
113. Qin D., Lapszewicz J., Jiang X. J. Catal., 1996, v. 159, № 1, p. 140.
114. Ruckenstein E., Hu Y.H. Catal. Lett., 1998, v. 51, № 3—4, p. 183—185.
115. Zhang O., Otsuka K. Chem. Lett., 1993, p. 363—364.
116. Gronchi P., Centola P., Kaddouri A., Del Rosso R. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 735—740.
117. Rasko J., Solymosi F. Catal. Today., 1997, v. 46, № 3—4, p. 153—157; 1998, v. 54, № 1—2, p. 49—54.
118. Gamman J.J., Miller G.J., Rose G., Drennan J. J. Chem. Soc. Faraday Som., 1998, v. 94, № 5, p. 701—710.
119. Zdansky E.O.F., Nilson A., Martensson N. Surface Sci., 1994, v. 310, p. L83.
120. Tavares M.T., Alstrup I., Berriardo C.A., Rostrup-Nielsen J.R. J. Catal., 1994, v. 147, № 2, p. 525.
121. Tsipopuriari V.A., Efstathiou A.M., Chang Z.L. e.a. Catal. Today., 1994, v. 21, p. 579.
122. Hey M.J., Chen H.B., Yi J. e.a. Surface Sci., 1998, v. 417, № 1, p. 82—96.
123. Бoбров Н.Н., Бoброва И.И., Сoбянин В.А. Кинетика и катализ, 1993, т. 34, № 4, с 257—258.
124. Bobrova I.I., Bobrov N.N., Davydov A.A. Catal. Today, 1995, v. 24, № 3, p. 429—439.
125. Galuszka J., Pandey R.N. Catal. Today, 1998, v. 46, № 2—3, p. 83—89.
126. Shao Z., Dong H., Lin S. e.a. Abstr. 2-d China-Russia Symp. on Catalysis. Dalian, China, 1999.
127. Ma L., Trimm D.L., Jiang C. Appl. Catal., 1996, v. A138, № 2, p. 265—274, 275—283.
128. Dybkjaer I., Hansen J.B. Proc. IV Int. Natural Gas Conversion Symp. Kruger National Park, South Africa, 1995. Amsterdam: Elsevier, 1997, p. 99—116.
129. Pena M.A., Gomer J.P., Fierro J.L.G. Appl. Catal., 1996, v. A144, № 1—2, p. 7—57.
130. Ioannides T., Verykios X.E. Proc. V Eur. Workshop on Methane Activation. Limerik, Ireland, 1997.
131. Krylov O.V., Mamedov A.Kh., Mirzabekova S.R. Catal. Today, 1998 г.
132. Olsvik O., Hansen K. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 875—892.
133. O'Konnor A.M., Ross J.H.R. Catal. Today, 1998, v. 46, 2—3, p. 193—200.
134. Choudhary V.R., Uphade B.S., Mamman A.S. Appl. Catal., 1998, v. A168, № 1, p. 33—46.
135. Christensen T.S., Christensen P.S., Dybkjaer I. e.a. Proc. V Int. Natural Gas Conversion Symp. Giardini-Naxos, Sicily, 1998. Amsterdam: Elsevier, 1998, p. 883—888.
136. Liu S., Xiong G., Dong H. e.a. Proc. Europacat IV. Rimini, Italy, 1999. Post-congress Symp. Innovations in Selective Oxidation. PO.30—36.
137. Womer A., Tamme R. Catal. Today, 1998, v. 46, № 2—3, p. 165.