

УДК 541.128.13:524.941.8'952:547.211:546.34'65

КОБАЛЫТ-САМАРИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА: ЗАВИСИМОСТЬ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА ОТ СОДЕРЖАНИЯ КОБАЛЫТА

© 2024 г. А. Г. Дедов^{1, 2}, А. С. Локтев^{1, 2, *}, М. А. Быков³, А. А. Садовников¹,
К. А. Чередниченко², Г. А. Шандрюк¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Российский государственный университет нефти и газа
(Научно-исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

*E-mail: al57@rambler.ru, genchem@gubkin.ru

Поступила в редакцию 7 августа 2024 г.

После доработки 26 сентября 2024 г.

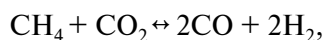
Принята к публикации 11 ноября 2024 г.

Исследовано поведение в катализе углекислотной (УКМ) конверсии метана в синтез-газ кобальт-самариевых оксидных композитов, содержащих 0.5 и 1 мас.% кобальта. Показано, что использование оксидных композитов с содержанием кобальта менее 1 мас.% не приводит к получению стабильного катализатора УКМ, демонстрирующего количественные выходы синтез-газа. Содержание кобальта 1–2 мас.% является оптимальным и позволяет получать высокоэффективные, стабильные и не подверженные зауглероживанию катализаторы УКМ.

Ключевые слова: синтез-газ, углекислотная конверсия метана, кобальт-самариевые сложные оксиды

DOI: 10.31857/S0028242124040045, EDN: MVQKVY

Процесс углекислотной конверсии метана — УКМ (уравнение 1) широко исследуется в качестве подхода к утилизации парниковых газов — CH_4 и CO_2 , и к производству водородсодержащего газа (синтез-газа) из биогаза, являющегося возобновляемым видом сырья [1–14]:



$$\Delta H_{298}^0 = +247 \text{ кДж/моль.} \quad (1)$$

Реализация процесса УКМ осуществлена только в пилотном масштабе или в сочетании с процессами паровой и кислородной конверсии метана [14, 15], поскольку процесс является высокоэндотермичным, требующим активации стабильных молекул CO_2 и CH_4 .

Многие известные катализаторы УКМ, большинство которых содержат никель, характеризуются склонностью к закоксуыванию и „спеканию“ активных центров. Большинство публикаций по процессу УКМ посвящено созданию катализаторов, не подверженных „спеканию“ активных центров и формированию стабильных форм поверхностного углерода (графит, углеродные волокна и нанотрубки), блокирующих активные центры и прохождение реагентов через реактор [4–9, 13, 14]. При этом количество публикаций, описывающих кобальтовые катализаторы, не содержащие других переходных металлов, сравнительно невелико [2, 3, 5, 6, 8–13].

В то же время в публикациях [16, 17] мы сообщали о синтезе кобальт-самариевых оксидных

композитов — эффективных предшественников катализаторов получения водорода и монооксида углерода реакцией УКМ. Было установлено, что фазовый состав и устойчивость к зауглероживанию зависят от количества кобальта, введенного в состав прекатализаторов. Синтезированные образцы, содержавшие в матрице Sm_2O_3 2, 5 и 10% Co, при испытании при 900°C на протяжении 50 ч показывали близкие к количественным выходы CO и H_2 . Однако было показано, что отработанные катализаторы содержали разное количество коксовых отложений. Наименее подверженным зауглероживанию оказался катализатор, содержавший наименьшее количество Co — 2 мас.%. Согласно данным термогравиметрического анализа, этот катализатор, после использования в УКМ, содержал 0.3 мас.% углерода, существенно меньшее, чем аналоги с более высоким содержанием Co. В связи с этим представляло интерес изучение влияния дальнейшего уменьшения содержания кобальта в этих материалах на их физико-химические свойства и каталитические свойства в реакции УКМ.

Цель данной работы — синтез и исследование в реакции УКМ катализаторов на основе кобальт-самариевых оксидных систем, содержащих малое количество кобальта — 0.5 и 1 мас.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исходных каталитических материалов проводили с использованием реагентов фирмы Sigma-Aldrich: самарий(III) нитрат гексагидрат (CAS 13759-83-6); кобальт(II) нитрат гексагидрат (CAS 10026-22-9) без дополнительной очистки.

Обозначения синтезированных материалов и массы реагентов, использованных для синтеза, приведены в табл. 1.

Массы реагентов соответствовали указанному в табл. 1 содержанию кобальта в полученном материале. Навески $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

и $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 30 мл дистиллированной воды при перемешивании в стеклянном стакане. Полученные растворы при перемешивании нагревали до испарения воды. Полученную массу переносили в алундовый тигель и нагревали в муфельной печи 3 ч при 300°C . Образовавшуюся твердую массу измельчали и нагревали в муфельной печи в течение 2.5 ч до 800°C , после чего выдерживали 2 ч при данной температуре.

Фазовый состав порошков полученных материалов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Rigaku, Япония), CuK_α излучение, $\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$. Обработку данных проводили с использованием базы данных International Center for Diffraction Data — ICDD.

Определение элементного состава выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой (АЭС ИСП) с использованием спектрометра ICPE-9000 (SHIMADZU, Япония). Образцы растворяли в смеси HNO_3 (65—68 мас.%) и HCl (32—35 мас.%) в соотношении 1 : 3 по объему.

Термогравиметрический анализ (ТГА) отработанных катализаторов проводили на синхронном термогравиметрическом анализаторе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария) в потоке воздуха при скорости нагрева $10^\circ/\text{мин}$ от 30 до 1000°C . Обработку данных ТГА выполняли с использованием программного обеспечения STARe Excellence.

Морфологию частиц катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40 при увеличении до 200000 $\times$. Использовали детекторы вторичных электронов (SE или InLens; ускоряющее напряжение 7 кВ) и обратно рассеянных электронов (ESB; ускоряющее напряжение 1 кВ).

Таблица 1. Шифр синтезированных материалов, массы реагентов, взятых для синтеза, и содержание кобальта в синтезированных образцах

Шифр	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г	Содержание Co*, мас.%
1% Co/ Sm_2O_3	0.247	12.616	0.5 ± 0.1
0.5% Co/ Sm_2O_3	0.124	12.679	0.9 ± 0.1

* По данным АЭС ИСП

Для изучения микроструктуры и элементного состава отработанных катализаторов использован просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL JEM-2100 UHR, работающий при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы порошков были диспергированы в этаноле, а затем нанесены на медную сетку TEM соопер (Ted Pella, Inc.). Микрофотографии ПЭМ были получены в режиме яркого поля с использованием 11-мегапиксельной ПЗС-камеры Olympus Quemesa. Изображения образцов в темном поле, а также элементное картирование были выполнены в режиме STEM.

Термопрограммированное восстановление (ТПВ) катализаторов водородом проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101/МЗ (ООО „УНИСИТ“, Россия). Навеску образца массой 0.1 г помещали в кварцевый реактор и прокачивали в токе аргона (скорость подачи — 20 мл/мин) при температуре 400°C в течение 1 ч. Образец охлаждали до 60°C, замещали ток аргона на смесь 5% H₂ + 95% Ar (скорость подачи — 30 мл/мин) и нагревали образец со скоростью 10°C/мин. Поглощение водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Реакцию УКМ проводили в обогреваемом электропечи кварцевом реакторе проточного типа (внутренний диаметр 18 мм) с аксиально расположенным карманом для термодпары диаметром 8 мм. Температуру реакции определяли хромель-алюмелевой термодпарой (К-тип) диаметром 1 мм в бронированном чехле. Конец термодпары помещали в центре слоя катализатора.

Каталитические материалы массой 0.2 г, фракция 0.5–1 мм, высота слоя 1 мм, помещали на подложку из кварцевого волокна и нагревали до 900°C в потоке азота (производство ООО „НИИ КМ“, Россия; содержание азота 99.999%). После достижения 900°C подачу азота прекращали и подавали в реактор неразбавленную инертным газом смесь CH₄ с CO₂ (производство ОАО „Московский газоперерабатывающий завод“, Россия; чистота газов не менее 99.9%). Соотношение CH₄/CO₂ = 1, скорость подачи газовой смеси 15–16 (л/г кат.) ч⁻¹. Скорости газовых смесей на входе и выходе из реактора измеряли пенными расходомерами. При фиксированной температуре проводили анализ продуктов и приводили температуру к другим заданным значениям, не прекращая подачу реагентов. Изменение температуры в реакторе осуществляли

с помощью программируемого регулятора температуры.

Анализ состава подаваемых газовых смесей и продуктов выполняли методом ГЖХ, с использованием хроматографов ГАЛС 311 („Люмэкс“, Россия). Газ-носитель — гелий, детектор по теплопроводности. Насадочную стальную колонку длиной 2 м и диаметром 5 мм с порпаком Q использовали для детектирования метана, CO₂, этилена и этана, а также суммарного содержания водорода, кислорода, азота, СО. Температура анализа 70°C. Для детектирования водорода, кислорода, азота, метана и СО использовали аналогичную колонку с цеолитом NaX при 30°C. Данные хроматографического анализа обрабатывали с использованием программно-аппаратного комплекса „ЭКОХРОМ“ (Россия).

Конверсию метана (%) $X(\text{CH}_4)$ рассчитывали по формуле:

$$X(\text{CH}_4) = (\text{Win}(\text{CH}_4) - \text{Wout}(\text{CH}_4)) \times 100\% / \text{Win}(\text{CH}_4),$$

где Win(CH₄) — количество (моль) поданного метана, Wout(CH₄) — количество (моль) метана на выходе из реактора.

Конверсию углекислого газа (%) $X(\text{CO}_2)$ рассчитывали аналогичным образом.

Выход водорода (%) $Y(\text{H}_2)$ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{H}_2) = (\text{Wout H}_2) \times 100\% / (2\text{WinCH}_4),$$

где WoutH₂ — количество (моль) водорода на выходе из реактора, WinCH₄ — количество (моль) поданного в реактор метана.

Выход СО (%) $Y(\text{CO})$ рассчитывали по формуле:

$$Y(\text{CO}) = (\text{WoutCO}) \times 100\% / (\text{WinCH}_4 + \text{WinCO}_2),$$

где WoutCO — количество (моль) СО на выходе из реактора, WinCH₄ и WinCO₂ — соответственно, количества (моль) поданных в реактор метана и углекислого газа.

В специально проведенных холостых экспериментах наблюдали небольшое зауглероживание стенок реактора и кварцевого волокна.

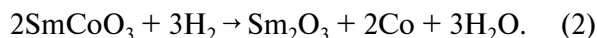
В отходящих газах кроме непрореагировавших реагентов присутствовали следовые количества СО и H_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

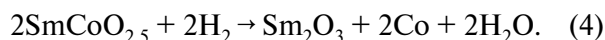
Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, синтезированный образец 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (рис. 1), содержит фазы Sm_2O_3 (ICDD 96-101-0341) и SmCoO_3 (ICDD 96-412-4856). Дифрактограмма порошка 0.5% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ содержит те же рефлексы, но рефлексы SmCoO_3 менее интенсивны. Описанные нами ранее [16, 17] аналогичные материалы с более высоким содержанием кобальта, помимо указанных, также содержали фазы Sm_2CoO_4 и Co_3O_4 .

Термопрограммированное восстановление водородом образца 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (рис. 2а) выявило наличие двух областей поглощения водорода. Широкий пик с максимумами при 434°C, вероятно, соотносим с восстановлением содер-

жащегося в катализаторе небольшого количества Co_3O_4 [18], который не удалось зафиксировать на дифрактограмме. Интенсивный пик с максимумом при 552°C согласно [6, 19, 20] можно соотносить с восстановлением кобальтата самария по уравнению (2):



Термопрограммированное восстановление 0.5% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (рис. 2б), показало наличие трех областей менее интенсивного поглощения водорода с максимумами при 430, 550 и 700°C. Первая область соотносима с восстановлением, вероятно, содержащегося в катализаторе небольшого количества Co_3O_4 [18], который не удалось зафиксировать на дифрактограмме. Два последующих пика согласно [6, 19, 20] можно соотносить со стадийным восстановлением кобальтата самария по уравнениям (3, 4):



Можно предположить, что при содержании кобальта в образце 0.5%, восстановление водородом кобальтата самария в значительной степени тормозится затрудненной диффузией водорода к ионам кобальта, диспергированным в матрице оксида самария.

Результаты углекислотной конверсии метана

Первая серия экспериментов по УКМ на катализаторе 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ была проведена в режиме варьирования температуры. Результаты приведены на рис. 3. В отличие от ранее испытанных катализаторов аналогичного состава

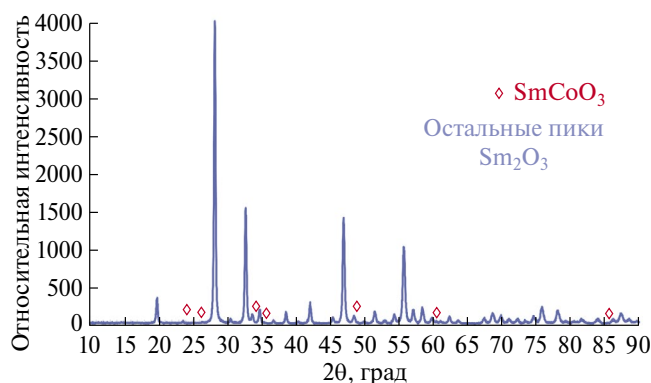


Рис. 1. Дифрактограмма порошка свежеприготовленного композита 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$.

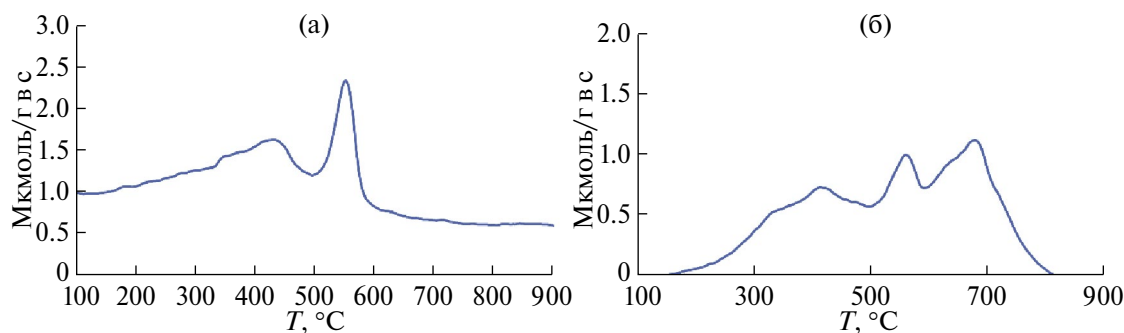
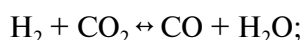


Рис. 2. Результаты термопрограммированного восстановления водородом свежеприготовленных 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (а) и 0.5% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$ (б).

с более высоким содержанием кобальта [16], данный катализатор, разогретый в потоке высокочистого азота до 900°C, после подачи в реактор смеси CH_4 и CO_2 не показал высокого выхода синтез-газа. Через 0.5 ч после подачи реагентов конверсия CH_4 составляла 48%, конверсия CO_2 – 66%, выходы CO – 49%, H_2 – 34%. Продолжение эксперимента при 900°C привело к улучшению показателей и через 3 ч были достигнуты конверсия CH_4 – 89%, конверсия CO_2 – 94%, выходы CO – 91%, H_2 – 88% при соотношении $\text{CO} : \text{H}_2 = 1.04$. Несколько более высокий выход CO может быть связан с параллельным протеканием обратной реакции равновесия водяного газа (5):



$$\Delta H_{298\text{K}}^0 = +41 \text{ кДж/моль.} \quad (5)$$

Через 14 ч проведения УКМ были достигнуты конверсия CH_4 и CO_2 – 96%, выходы CO и H_2 также 96%, что соответствует 100%-ной селективности и соотношению $\text{CO} : \text{H}_2 = 1$.

После снижения температуры до 800°C наблюдались конверсия CH_4 78–79%, конверсия CO_2 – 90–91%, выходы CO – 82%, H_2 – 78–79%. То есть, при 800°C реакция УКМ протекала менее интенсивно и менее селективно. При 700 и 600°C эта реакция практически не протекала. Но последующее повышение температуры до 900°C восстановило эффективность катализатора: наблюдались одинаковые значения конверсии CH_4 и CO_2 , выходов CO и H_2 96–97%.

При оптимальной температуре 900°C были проведены испытания катализатора на стабильность. Результаты показаны на рис. 4.

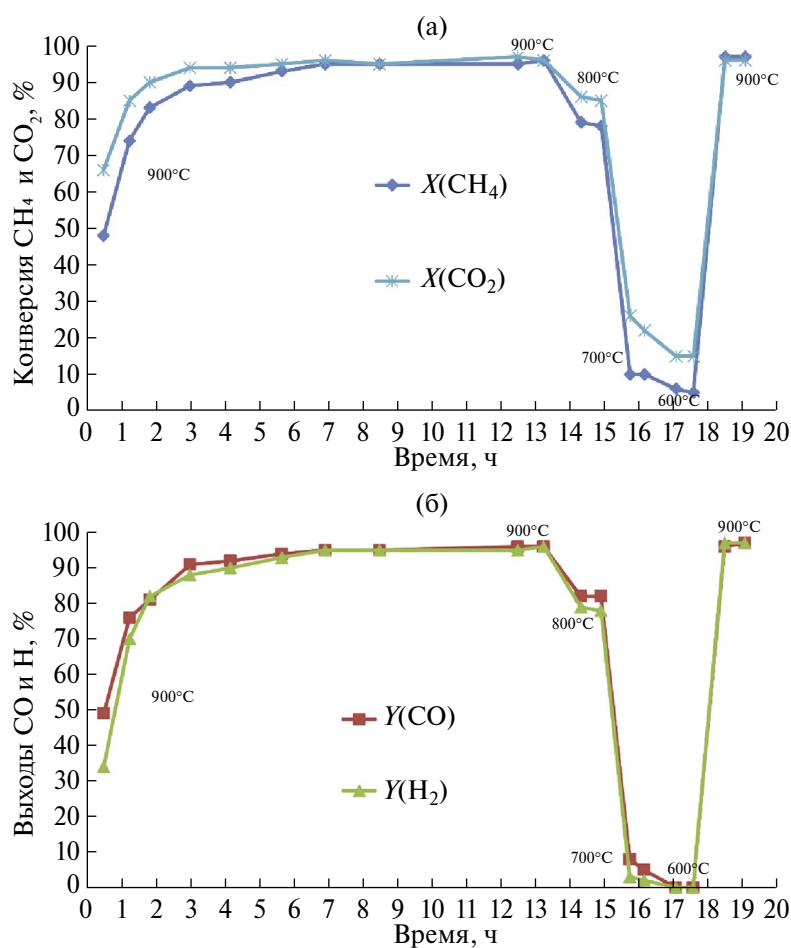


Рис. 3. Зависимость результатов УКМ (а, б) от температуры в присутствии катализатора 1% $\text{Co}/\text{Sm}_2\text{O}_3$: (а) конверсия CH_4 и CO_2 ; (б) выходы CO и H_2 .

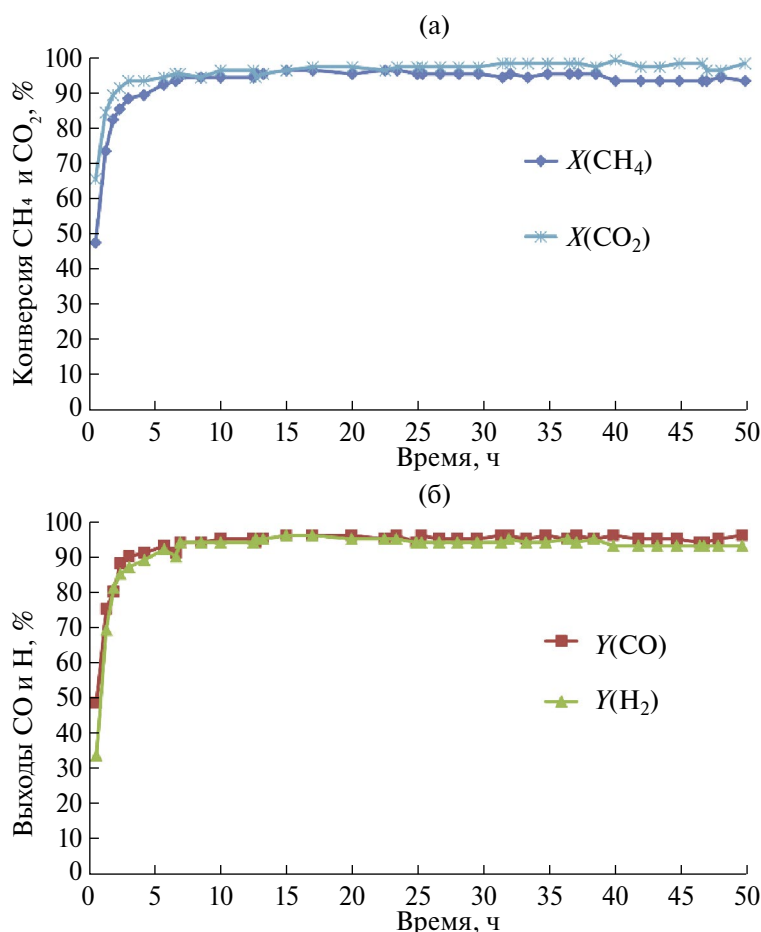


Рис. 4. Зависимость результатов УКМ (а, б) от продолжительности эксперимента в присутствии катализатора 1% Co/Sm₂O₃ при 900°C: (а) конверсия CH₄ и CO₂; (б) выходы CO и H₂.

Катализатор в течение 7 ч увеличивал показатели процесса и далее на протяжении 50 ч демонстрировал стабильные значения конверсии CH₄ (94–97%), конверсии CO₂ (96–100%), выходов CO (92–97%) и H₂ (94–97%). При этом также наблюдался несколько более высокий выход CO, вероятно, связанный с незначительным протеканием обратной реакции равновесия водяного газа (5).

В аналогичных условиях были проведены испытания катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃. Результаты показаны на рис. 5. Катализатор работал нестабильно и при 900°C так и не показал высоких выходов CO и H₂ на протяжении 39 ч. Выходы целевых продуктов периодически возрастали и снижались на протяжении испытаний и через 32 ч достигли сравнительно стабильных значений: выход CO 41–42%, выход H₂ 31–33%. Полученные результаты показывают, что проведение

экспериментов на данном катализаторе при более низких температурах нецелесообразно.

Дифрактограммы отработанных катализаторов приведены на рис. 6.

На дифрактограмме отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 6а) фиксируются интенсивные Sm₂O₃ (ICDD 96-901-5549) и малоинтенсивные пики металлического кобальта (ICDD 96-901-0969). Размер частиц кобальта по формуле Дебая–Шеррера в данном случае корректно оценить не удалось. Дифрактограмма отработанного 0.5% Co/Sm₂O₃ содержит только пики оксида самария. Отсутствие рефлексов кобальта и его соединений может быть связано как с малым количеством кобальта, так и с малыми размерами его частиц.

Данные ТГА отработанных катализаторов, приведенные на рис. 7а, б, показывают

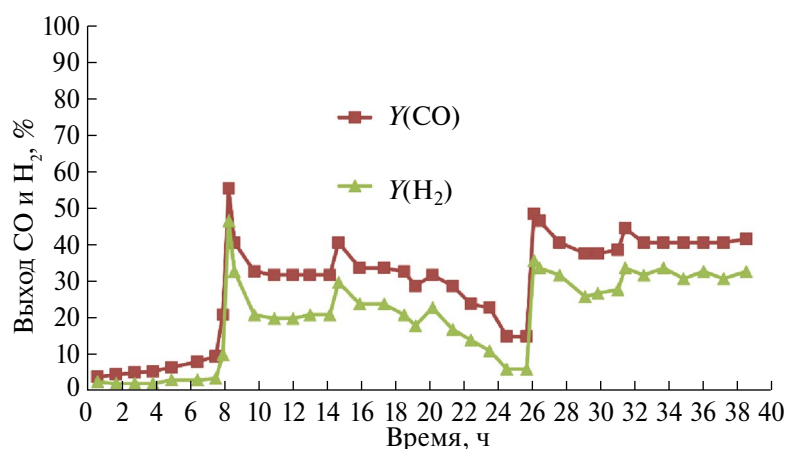


Рис. 5. Зависимость выходов CO и H₂ от продолжительности эксперимента в присутствии катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃ при 900°C.

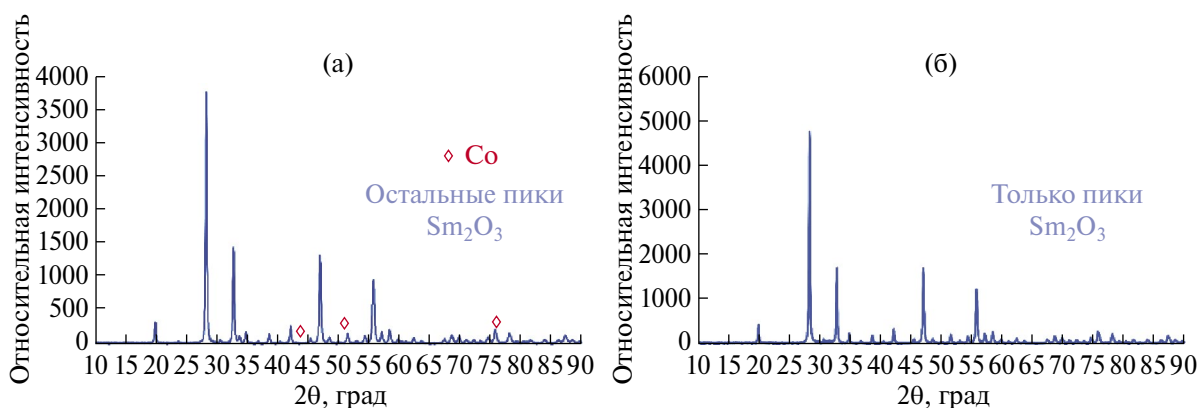
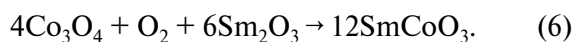


Рис. 6. Дифрактограммы порошков катализаторов: (а) 1% Co/Sm₂O₃; (б) 0.5% Co/Sm₂O₃, отработанных в реакции УКМ при 900°C.

незначительное изменение массы. В случае отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 7а), при нагреве до 350°C происходит уменьшение массы на 0.27%, вероятно, связанное с десорбцией воды и сорбированных газов. При 350–500°C фиксируется незначительное увеличение массы, видимо, обусловленное окислением металлического кобальта. При 500–720°C происходит уменьшение массы на 0.17%, которое можно связать как со сгоранием углеродистых отложений, так и с разложением стабильных карбонатов. Последующее незначительное увеличение массы можно объяснить образованием кобальтата самария по реакции (6):



ТГА отработанного катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 7б), показывает, что при нагреве до 400°C фиксируется потеря массы 0.2%, видимо, обусловленная десорбцией газов и влаги. При более высоких температурах существенного изменения массы не происходит. Данные ТГА показывают, что оба катализатора практически не подверглись зауглероживанию. Отсутствие пика окисления металлического кобальта в случае отработанного 0.5% Co/Sm₂O₃ указывает на крайне малое его содержание, что, вероятно, и объясняет низкую эффективность данного катализатора в УКМ.

Результаты ТГА, показавшие отсутствие зауглероживания отработанных катализаторов, согласуются с данными РЭМ. РЭМ-микрофотографии (рис. 8а, б) наглядно демонстрируют

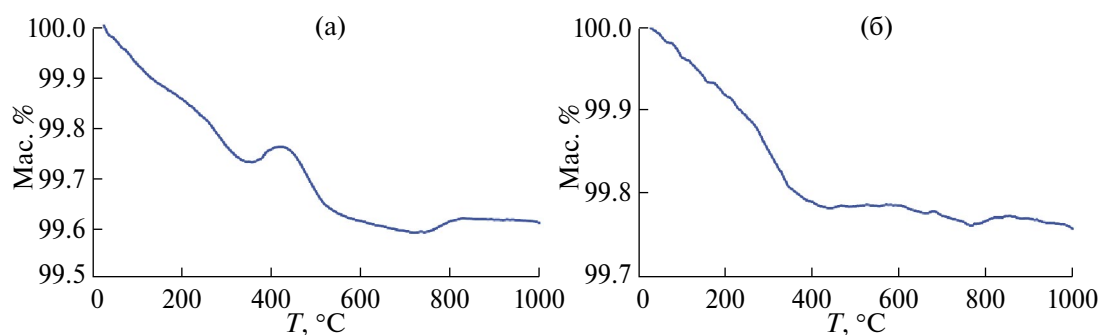


Рис. 7. Кривые изменения массы отработанных в УКМ катализаторов при нагреве в токе воздуха: (а) 1% Co/Sm₂O₃, (б) 0.5% Co/Sm₂O₃.

отсутствие углеродистых отложений на поверхности отработанных катализаторов.

Отработанные катализаторы были также исследованы методом ПЭМ. ПЭМ-микрофотогра-

фия отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 9а) демонстрирует образование наноразмерных металлических частиц. На ПЭМ-микрофотографии 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 9б) металлические частицы зафиксировать не удалось.

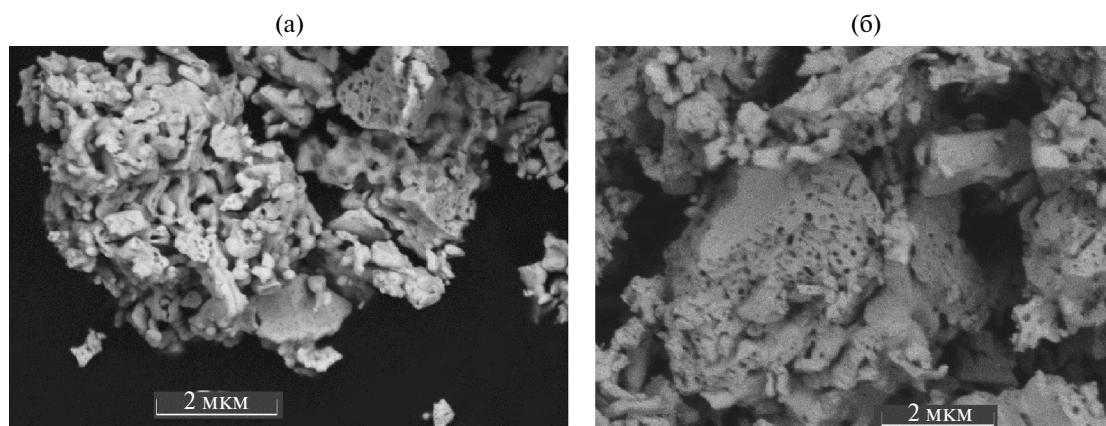


Рис. 8. РЭМ-микрофотографии отработанных катализаторов: (а) 1% Co/Sm₂O₃; (б) 0.5% Co/Sm₂O₃.

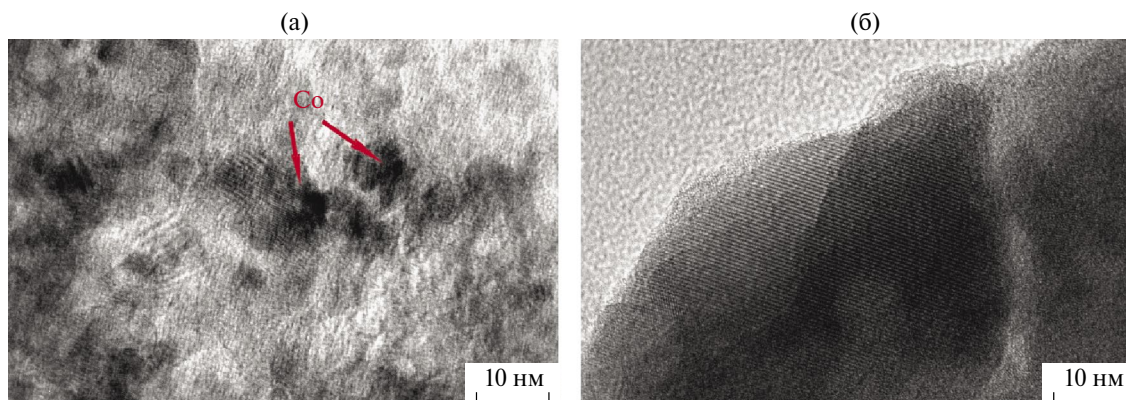


Рис. 9. ПЭМ-микрофотографии отработанных катализаторов: (а) 1%Co/Sm₂O₃, (б) 0.5%Co/Sm₂O₃.

Рисунки 10 и 11 демонстрируют данные по элементному составу и элементному картированию распределения кобальта и самария в отработанных катализаторах. В случае катализатора 1% Co/Sm₂O₃ (рис. 10), наблюдаются локальные максимумы концентрации кобальта, вероятно, в виде металлических частиц, катализирующих УКМ. В случае 0.5% Co/Sm₂O₃ (рис. 11) атомы кобальта равномерно распределены в оксиде самария и не образуют заметного количества частиц, соотносимых с присутствием металлического кобальта. Это предположение согласуется с результатами ТГА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы показано, что материалы, полученные простым методом выпаривания водных растворов нитратов кобальта и самария с последующим прокаливанием, демонстрируют различную эффективность

в катализе реакции УКМ в зависимости от содержания кобальта. Так, катализатор 0.5% Co/Sm₂O₃ практически не подвергается зауглероживанию в процессе УКМ и характеризуется стабильным равномерным распределением атомов кобальта и самария в отработанном образце. Однако данный катализатор не показал высокой эффективности и стабильности в УКМ. Согласно ТГА, данный образец практически не содержит металлического кобальта.

Катализатор 1% Co/Sm₂O₃ после индукционного периода проявил высокую селективность и стабильность в реакции УКМ и не подвергался зауглероживанию. После длительных испытаний в реакции УКМ катализатор характеризовался неравномерным распределением кобальта в матрице оксида самария, что может указывать на формирование активных в УКМ агрегатов металлических наноразмерных частиц. Образование металлического кобальта подтверждается

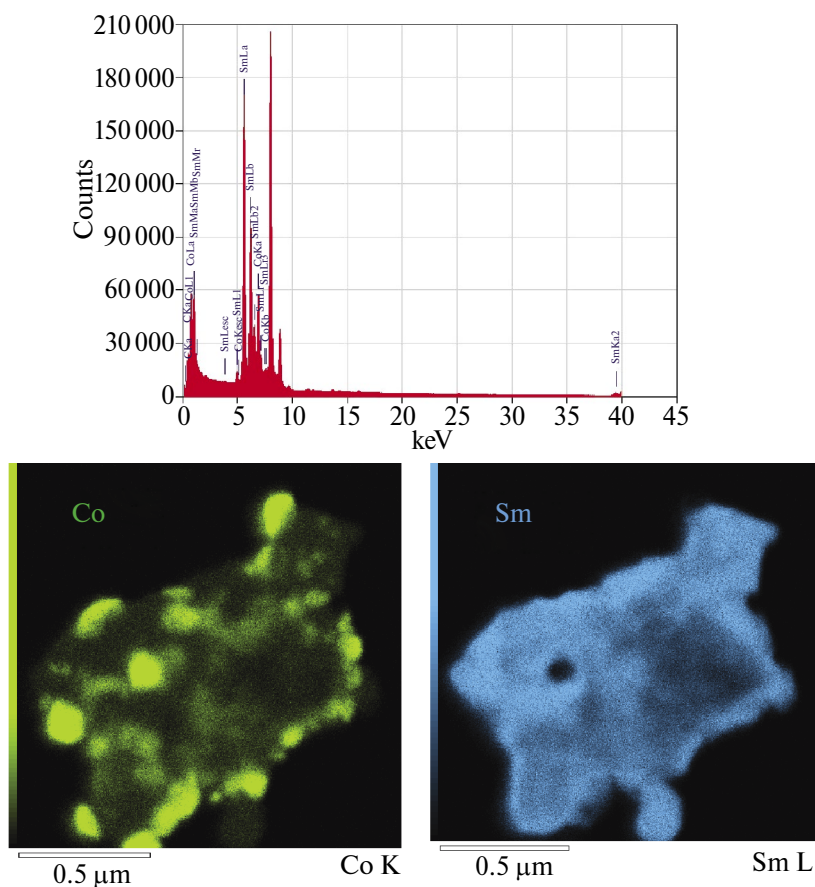


Рис. 10. Результаты ПЭМ-ЭДА отработанного катализатора 1% Co/Sm₂O₃: обзорный спектр элементов, картирование элементов.

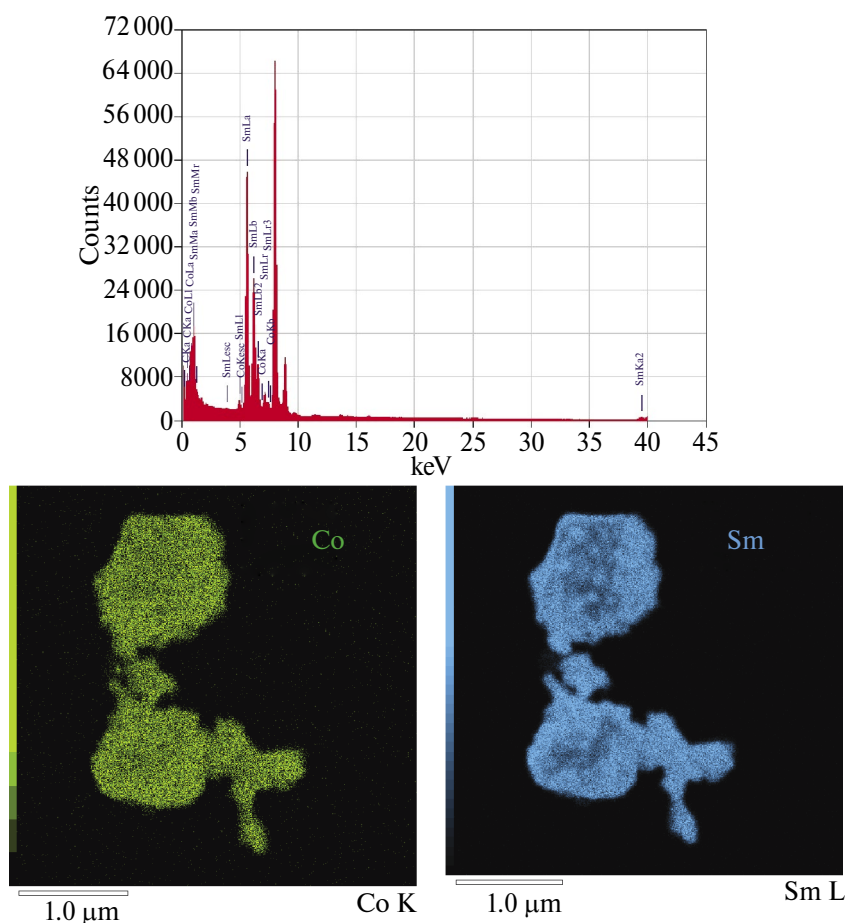


Рис. 11. Результаты ПЭМ-ЭДА отработанного катализатора 0.5% Co/Sm₂O₃: обзорный спектр элементов, картирование элементов.

результатами ТГА. В отличие от ранее испытанного катализатора 2% Co/Sm₂O₃ [16], данный катализатор, разогретый в потоке высокочистого азота до 900°C, после подачи в реактор смеси CH₄ и CO₂ не сразу показал высокий выход синтез-газа, но после выдержки в смеси реагентов демонстрировал столь же высокие показатели в УКМ.

Полученные результаты показывают, что использование в катализе УКМ кобальт-самариевых оксидных композитов с содержанием кобальта менее 1 мас.% не приводит к получению стабильного катализатора УКМ, демонстрирующего количественные выходы синтез-газа. Результаты проделанной работы и предшествующей публикации [16] позволяют утверждать, что содержание кобальта 1–2 мас.% в этих материалах является оптимальным и позволяет получать высокоэффективные, стабильные

и не подверженные зауглероживанию катализаторы УКМ. Разработанные катализаторы потенциально могут быть использованы не только в реакции УКМ, но и для получения „зеленого“ водорода конверсией возобновляемого сырья — биогаза.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ЦКП ФМИ ИОНХ РАН за содействие в проведении исследований свойств катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 23-13-00098 (синтез катализатора, каталитические эксперименты) и в рамках государственного задания ИНХС РАН (исследования методами РФА, РЭМ, ТГА, ТПВ, АЭС ИСП).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дедов Алексей Георгиевич, д.х.н., академик РАН, зав. лаб. № 3 ИНХС РАН, зав. кафедрой общей и неорганической химии РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8086-2345>

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., г.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Быков Михаил Арнольдович, н.с. МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5000-9199>

Садовников Алексей Александрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Чердниченко Кирилл Алексеевич, к.х.н., с.н.с. РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1868-8232>

Шандрюк Георгий Александрович, с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4349-5296>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stenina I., Yaroslavl'tsev A. Modern technologies of hydrogen production // Processes. 2023. V. 11. № 1. ID 56. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
2. Chen L., Qi Z., Zhang S., Su J., Somorjai G.A. Catalytic hydrogen production from methane: a review on recent progress and prospect // Catalysts. 2020. V. 10. P. 858. <https://doi.org/10.3390/catal10080858>
3. Hussien A.G.S., Polychronopoulou K. A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 3400. <https://doi.org/10.3390/nano12193400>
4. Salaev M.A., Liotta L.F., Vodyankina O.V. Lanthanoid-containing Ni-based catalysts for dry reforming of methane: a review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2022. V. 47. ID 4489–4535. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.086>
5. Ranjekar A.M., Yadav G.D. Dry reforming of methane for syngas production: a review and assessment of catalyst development and efficacy // J. of the Indian Chemical Soc. 2021. V. 98. Iss. 1. ID 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
6. Bhattar S., Abedin Md.A., Kanitkar S., Spivey J.J. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // Catal. Today. 2021. V. 365. P. 2–23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>
7. Jung S., Lee J., Moon D.H., Kim K.-H., Kwon E.E. Upgrading biogas into syngas through dry reforming // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. V. 143. ID 110949. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110949>
8. Li Z., Lin Q., Li M., Cao J., Liu F., Pan H., Wang Z., Kawi S. Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2020. V. 134. ID 110312. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110312>
9. Yentekakis I.V., Panagiotopoulou P., Artemakis G. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations // Applied Catalysis B: Environmental. 2021. V. 296. ID 120210. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120210>
10. Wang C., Wang Y., Chen M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H. Recent advances during CH₄ dry reforming for syngas production: a mini review // Int. J. of Hydrogen Energy. 2021. V. 46. Iss. 7. P. 5852–5874. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240>
11. Gao Y., Jiang J., Meng Y., Yan F., Aihemaiti A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // Energy Conversion and Management. 2018. V. 171. P. 133–155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
12. le Saché E., Reina T.R. Analysis of dry reforming as direct route for gas phase CO₂ conversion. The past, the present and future of catalytic DRM technologies // Progress in Energy and Combustion Science. 2022. V. 89. I. ID 100970. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100970>
13. Guo S., Sun Y., Zhang Y., Zhang C., Li Y., Bai J. Bimetallic nickel-cobalt catalysts and their application in dry reforming reaction of methane // Fuel. 2024. V. 358. Part B. ID 130290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130290>
14. Cai Y., Zhang Y., Zhang X., Wang Y., Zhao Y., Li G., Zhang G. Recent advances in Ni-based catalysts for CH₄–CO₂ reforming (2013–2023) // Atmosphere. 2023. V. 14. ID 1323. <https://doi.org/10.3390/atmos14091323>
15. Mortensen P.M., Dybkjær I. Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas // Applied Catalysis A: General. 2015. V. 495. P. 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.02.022>

16. *Dedov A.G., Loktev A.S., Arkhipova, V.A., Bykov, M.A., Sadovnikov A.A., Cherednichenko K.A., Shandryuk G.A.* A new approach to the preparation of stable oxide-composite cobalt–samarium catalysts for the production of hydrogen by dry reforming of methane // *Processes*. 2023. V. 11. Iss 8. 2296. <https://doi.org/10.3390/pr11082296>
17. *Локтев А.С., Архипова В.А., Быков М.А., Садовников А.А., Дедов А.Г.* Кобальт-самариевый оксидный композит — новый эффективный катализатор кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2023. Т. 63. № 1. С. 88–99. <https://doi.org/10.31857/S0028242123010082>
[*Loktev A.S., Arkhipova V.A., Bykov M.A., Sadovnikov A.A., Dedov A.G.* Cobalt-samarium oxide composite as a novel high-performance catalyst for partial oxidation and dry reforming of methane into synthesis gas // *Petrol. Chemistry*. 2023. V. 63. P. 317–326. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010048>].
18. *Olusola J.O., Sudip M.* Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts // *J. of Petrol. Technol. and Alternative Fuels*. 2016. V. 7. P. 1–12. <https://doi.org/10.5897/JPTAF2015.0122>
19. *Osazuwa O.U., Cheng C.K.* Catalytic conversion of methane and carbon dioxide (greenhouse gases) into syngas over samarium-cobalt-trioxides perovskite catalyst // *J. of Cleaner Production*. 2017. V. 148. P. 202–211. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.177>
20. *Ma F., Chen Y., Lou H.* Characterization of perovskite-type oxide catalysts RECoO_3 by TPR // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1986. V. 31. P. 47–53.