

УДК 54-44, 544.47, 546.74, 546.264-31, 546.262.3-31, 546.11-123, 547.211

УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА: ОСНОВЫ НИЗКОУГЛЕРОДНОЙ СТРАТЕГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА И ВОДОРОДА (обзор)

© М. Д. Крючков¹, Л. А. Куликов¹, А. Л. Максимов^{1,2}

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

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: mixail.kryuchkov.97@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 27 декабря 2024 г.

Принята к публикации 27 декабря 2024 г.

Процесс сухого риформинга метана, или углекислотной конверсии метана, — один из способов утилизации углекислого газа и получения синтез-газа. Это относительно новый процесс, представляющий интерес не только с экологической, но и с экономической точки зрения. На его основе возможно создание низкоуглеродных технологий производства как синтез-газа, так и чистого водорода, что соответствует принятой стратегии по уменьшению эмиссии парниковых газов в атмосферу. Однако его реализации в промышленности препятствует ряд трудностей, основная из которых — быстрая дезактивация катализаторов. В данном обзоре проводится сравнительный анализ сухого риформинга метана и паровой конверсии метана как способов получения водорода, обсуждаются причины потери катализатором активности, роли активной фазы и носителя в стабильности катализаторов. Также описываются методы, позволяющие влиять на характеристики катализаторов, и формулируются требования для разрабатываемых современных катализаторов углекислотной конверсии метана.

Ключевые слова: гетерогенный катализ; синтез-газ; водород; никель; наночастицы металлов; метан
DOI: 10.31857/S0044461824110021; EDN: JFNLBR

Увеличение количества населения, развитие промышленности и технологий искусственного интеллекта неизбежно приводят к увеличению количества потребляемой энергии в мире. Применение классических технологий получения энергии, основанных на использовании полезных ископаемых и углеводородов, генерирует значительное количество диоксида углерода, одного из парниковых газов. Между тем климат территории России более чувствителен к глобальному потеплению, чем климат многих дру-

гих регионов земного шара. Потепление в России происходит быстрее, чем в среднем на планете, что обусловлено особенностями географического положения и климата. За последнее десятилетие в среднем по планете потеплело на 0.18°C, а в России — на 0.49°C. Особенно быстро растет температура в Арктике — почти в 2 раза быстрее, чем в среднем на планете. Для России, как для страны, прилегающей к арктической зоне, актуальна как разработка технологий улавливания и переработки основного парни-

кового газа — диоксида углерода [1], так и внедрение других низкоуглеродных источников энергии, в число которых входит водород.

Активно развиваются исследования по химическому превращению диоксида углерода в метанол, муравьиную кислоту, гидроксibenзойные кислоты [2, 3], линейные органические карбонаты, мочевины и ее производные, диметилловый эфир и другие оксигенаты, метан и высшие углеводороды [4], его взаимодействию с олефинами, гидрированию до ароматических соединений [5]. Между тем существует способ как утилизации диоксида углерода, так и получения водорода: углекислотная конверсия метана, или сухой риформинг метана [6–8].

Углекислотная конверсия метана — один из важнейших нефтехимических процессов, позволяющий преобразовывать метан и углекислый газ в синтез-газ. Значимость данного процесса сложно переоценить: с одной стороны, он вовлекает в переработку основную долю парниковых газов — метан и углекислый газ [9], а с другой — позволяет получать синтез-газ, смесь водорода и монооксида углерода — важное сырье для производства синтетического топлива и ценных нефтехимических продуктов [10, 11]. Основная реакция, осуществляемая в ходе процесса углекислотной конверсии метана, описывается следующим уравнением:

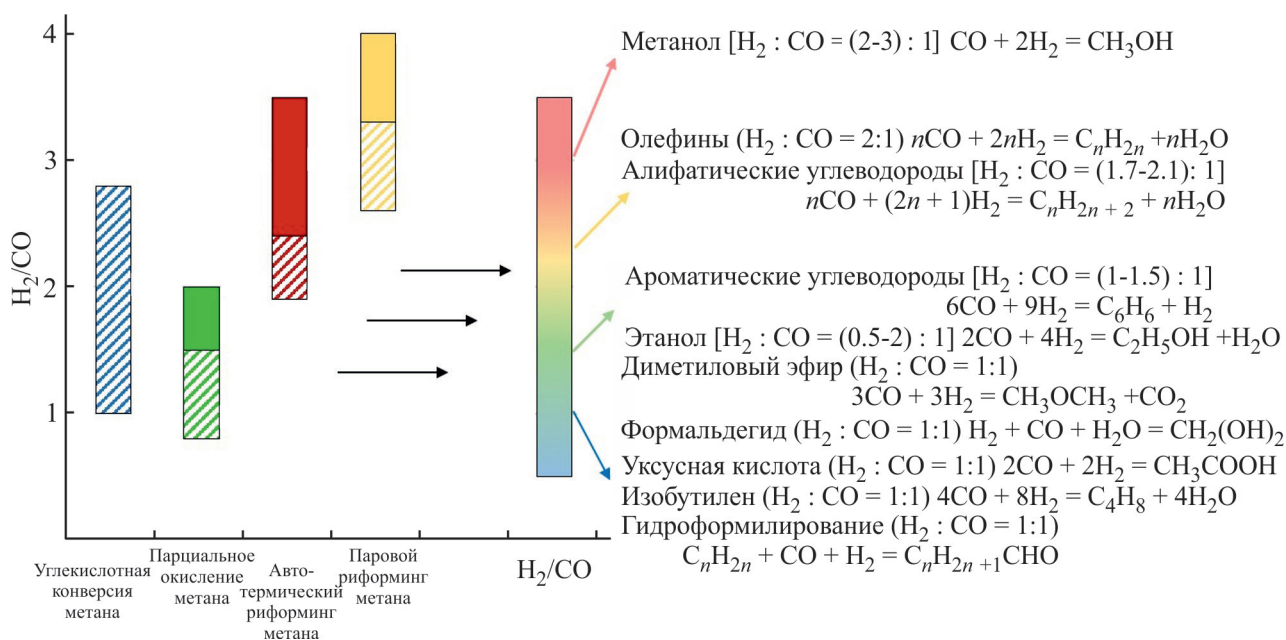
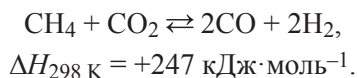


Рис. 1. Состав синтез-газа, полученный по различным технологиям переработки метана.

Закрашенное диагональными полосами — при рецикле CO_2 .

Данная реакция обратимая, поэтому состав продуктов при заданных условиях проведения процесса может быть оценен с помощью термодинамических расчетов [12]. Из-за эндотермичности реакции и высокой стабильности молекул метана и углекислого газа для достижения удовлетворимых значений конверсии сырья процесс проводят при достаточно высоких температурах — 650–1000°C [13]. Для ускорения достижения термодинамического равновесия в системе и снижения температуры процесс углекислотной конверсии метана проводят в присутствии катализаторов, как правило, на основе никеля или кобальта.

На данный момент в промышленности для получения синтез-газа реализованы методы парового риформинга метана и автотермического риформинга метана, в меньшей степени — парциального окисления метана. Все эти методы, за исключением парциального окисления метана, дают в качестве продукта обогащенный водородом синтез-газ (рис. 1). В том числе поэтому получили часто применяемые процессы синтеза метанола, синтеза олефинов, оксигенатов и углеводородов по Фишеру–Тропшу: для их проведения оптимальный состав синтез-газа $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2$ [14]. Особенность же процесса углекислотной конверсии метана в том, что он позволяет получать синтез-газ как с низким, так и с высоким отношением H_2/CO (1–2.6).

Синтез-газ состава $\text{H}_2:\text{CO} = 1$ оптимален для получения ряда ценных продуктов, например диметиллового эфира, уксусной кислоты, ароматических

углеводородов. Более того, такой состав синтез-газа традиционно используется для гидроформилирования олефинов и получения высших альдегидов.

Не меньший интерес представляет процесс углекислотного риформинга метана для получения водорода. Традиционно большую часть водорода получают при помощи процесса парового риформинга метана и следующего за ним процесса сдвига фаз вода–газ — в настоящий момент это самый дешевый метод получения водорода с точки зрения капитальных затрат. Сырьем для данного процесса служат метан и вода, а конечными продуктами являются CO_2 и H_2 . Несмотря на возможность отделения диоксида углерода, его дальнейшая очистка, хранение и утилизация в производимых объемах представляется сложной задачей. Полученный таким способом диоксид углерода можно без существенной подготовки использовать в реакции с метаном, получая с высоким выходом синтез-газ с отношением H_2/CO около 1. В то же время углекислотную конверсию метана можно рассматривать и как прямую альтернативу паровому риформингу метана, особенно при вовлечении в повторную переработку образующегося CO_2 : конструкционные различия реакторов парового риформинга метана и углекислотной конверсии метана незначительные, а дальнейшая конверсия получающихся продуктов в ходе процесса сдвига фаз вода–газ для обоих процессов проводится схожим образом (рис. 2). Более того, даже несмотря на большую энтальпию реакции сухого риформинга метана ($247 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) по сравнению с паровым риформингом метана ($206 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), общие затраты энергии на протекание обоих процессов сопоставимы. Действительно, в случае сухого риформинга

метана требуется больше энергии для протекания реакции, но в то же время до трети от всех энергозатрат в процессе парового риформинга метана приходится на нагрев воды и водяного пара. Таким образом, получение водорода при помощи углекислотной конверсии метана представляет интерес не только с научной, но и с коммерческой точки зрения, а также имеет высокие шансы быть реализованным в обозримом будущем.

Однако, несмотря на высокий потенциал, процесс углекислотной конверсии метана к настоящему моменту не получил широкого применения в промышленности. Во-первых, это связано с более высокими по сравнению с паровым риформингом метана энергозатратами [9]. Во-вторых, традиционные катализаторы парового крекинга метана подвержены быстрой дезактивации в углекислотной конверсии метана из-за спекания частиц металла и интенсивного коксообразования [15–19]. Первую проблему можно преодолеть с помощью различных инженерных решений, например комбинацией углекислотной конверсии метана с паровой или кислородной конверсией метана [20, 21]. Решение второй проблемы заключается в разработке новых, более стабильных и активных катализаторов.

Данный обзор посвящен проблемам разработки катализаторов углекислотной конверсии метана. Поясняются термодинамические особенности протекания процесса углекислотной конверсии метана, рассматриваются основные причины дезактивации катализаторов. Обсуждаются особенности протекания процесса на различных катализаторах, влияния металла и свойств носителя на характеристики катализаторов. Формулируются требования, которым

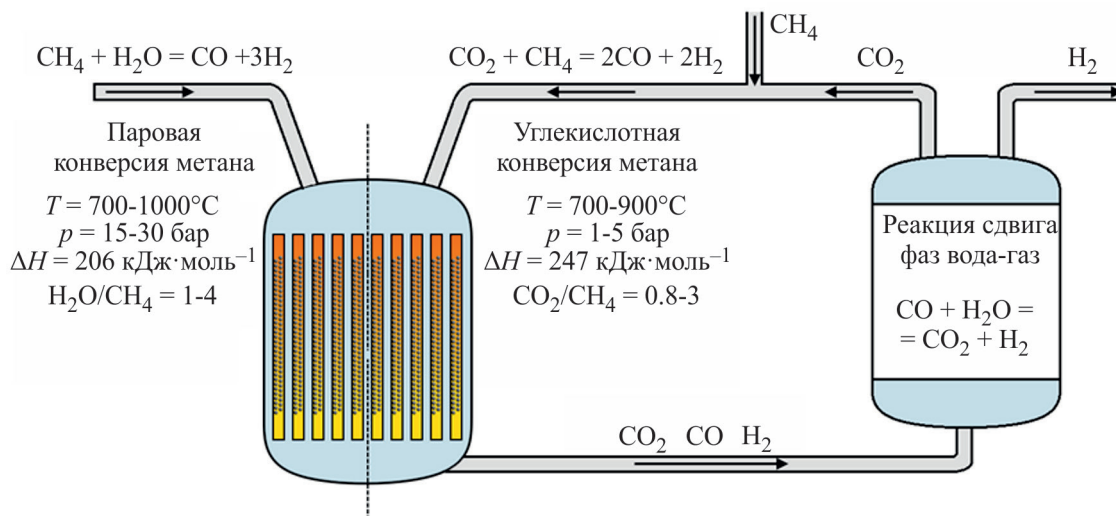


Рис. 2. Упрощенная схема получения водорода из метана при помощи паровой и углекислотной конверсии метана.

должен отвечать современный катализатор, и способы достижения данных требований.

Термодинамика процесса углекислотной конверсии метана

Процесс углекислотной конверсии метана включает в себя множество стадий, кроме основной реакции параллельно протекает множество побочных (рис. 3). С увеличением температуры равновесие в реакциях с отрицательным тепловым эффектом смещается в сторону образования продуктов — константа равновесия увеличивается. Наоборот, для реакций, тепловой эффект которых положительный, равновесие смещается в сторону исходных компонентов. Так, в температурном диапазоне 650–1000°C маловероятно образование метанола (реакции VI и VII), а вместе с ним — диметилового эфира (реакции XII–XV). В то же время протекают реакции I, II, VIII–XI, XVI и XVII, равновесие в которых сильно зависит от температуры проведения процесса.

Протеканию основной реакции — углекислотной конверсии метана (реакция I) способствуют высокие температуры: в случае эквимольной смеси CH_4/CO_2 при температуре 700°C достигается превращение около 90% метана в продукты реакции, а при 900°C конверсия составляет уже 97% (рис. 3). Одновременно происходит взаимодействие углекислого газа с образовавшимся водородом — так называемая реакция обратного водяного сдвига (реакция II). Скорости

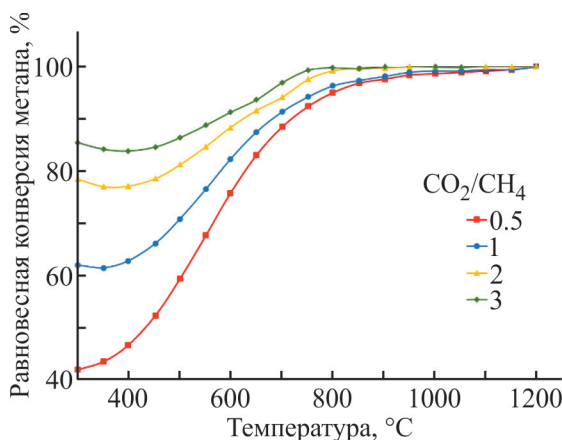


Рис. 3. Равновесное содержание метана в зависимости от температуры при давлении 1 атм и $n(\text{CH}_4 + \text{CO}_2) = 2$ моль [22].¹

¹ Информация находится в открытом доступе. Seo H. // Catalysts. 2018. V. 8. N 3. P. 110. <https://doi.org/10.3390/catal8030110>

прямой и обратной реакций определяются температурой процесса и концентрациями компонентов.

Реакции VIII–XI ответственны за образование углерода на поверхности катализаторов. При этом при высоких температурах процесса углерод образуется преимущественно из метана в ходе его крекинга (реакция VIII), а при более низких — из оксида углерода и водорода в ходе диспропорционирования CO (реакция Будуара, реакция IX) и взаимодействия водорода с оксидами углерода (реакции X и XI). Низкие температуры процесса также способствуют протеканию реакций образования метана из оксидов углерода и водорода (реакции XVI и XVII). Это означает, что полностью избежать образования углерода нельзя — можно лишь выбрать такие условия, при которых его образование сведено к минимуму.

Таким образом, с точки зрения термодинамики выгоднее проводить процесс при высоких температурах из-за более высоких значений конверсии метана и углекислого газа в синтез-газ и меньшей вероятности протекания побочных процессов. Однако с экономической точки зрения процесс выгоднее проводить при более низких температурах. Слишком сильное понижение температуры неизбежно будет приводить к увеличению углеродных отложений на поверхности катализатора и его дезактивации. Снизить количество образующегося углерода можно, дополнительное вводя некоторое количество окислителя, например углекислого газа, воды или кислорода. Однако при этом также будет изменяться состав продуктов реакции, конверсия метана и углекислого газа, соотношение H_2/CO . Поэтому выбор оптимальной температуры и состава газовой смеси — сложная задача поиска баланса, требующая учета всех особенностей проведения процесса.

Стадии процесса углекислотной конверсии метана

В то время как термодинамический расчет предсказывает возможность образования углеродных отложений, он не дает информации о скорости протекания данного процесса. Однако именно от этого зависит стабильность катализатора и срок его службы. В свою очередь это влияет и на рентабельность проведения процесса углекислотной конверсии метана. Чтобы понять, как именно происходит образование углерода на поверхности катализатора, следует рассмотреть механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана на поверхности гетерогенных катализаторов.

Один из возможных механизмов процесса был приведен в работах [14, 15]. В самом упрощенном

Таблица 1
Возможные реакции, протекающие в ходе углекислотной конверсии метана

№ реакции	Реакция	$\Delta H_{298\text{ К}}, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\ln K_{\text{равн}}$	
			300°C	1100°C
I	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247	–20	13
II	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41	–5	2
III	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106	–19	–5
IV	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284	–36	0
V	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136	–14	4
VI	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	–90.6	–10	–20
VII	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	–49.1	–12	–20
VIII	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9	–6	5
IX	$2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	–172.4	15	–7
X	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	–90	8	–5
XI	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	–131.3	12	–6
XII	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	–37	3	–1
XIII	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4	10	40
XIV	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136	20	37
XV	$\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8	14	37
XVI	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	–165	14	–10
XVII	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	–206.2	14	–11

виде его можно представить как адсорбцию молекул метана и углекислого газа на поверхности катализаторов и их диссоциацию на частицы типа CH_x ($x = 1-3$), C, H, CO, O и т. п. и дальнейшее взаимодействие этих частиц с образованием продуктов реакции (рис. 4).

Первый из рассматриваемых процессов — адсорбция и диссоциация метана на поверхности наночастиц переходных металлов. В ходе процесса происходит последовательная диссоциация всех связей C—H в молекуле метана, при которой на поверхности металла образуются атомы водорода и частицы CH_x [23]. Разрыв каждой связи C—H сопровождается образованием новой связи металл–углерод, т. е. ва-

лентность атома углерода всегда компенсирована. Чем больше на поверхности частиц металла дефектов и валентно-ненасыщенных центров, тем активнее протекает диссоциация метана. Например, диссоциация метана протекает с разной скоростью на разных гранях кристаллов никеля в следующем порядке: $\text{Ni}(110) > \text{Ni}(100) > \text{Ni}(111)$ [24]. Образовавшиеся атомы водорода взаимодействуют друг с другом, формируя молекулы водорода, а также с другими частицами на поверхности металла. Интенсивность диссоциации метана зависит от природы используемого металла, силы его взаимодействия с носителем и наличия промоторов. На данный момент стадия

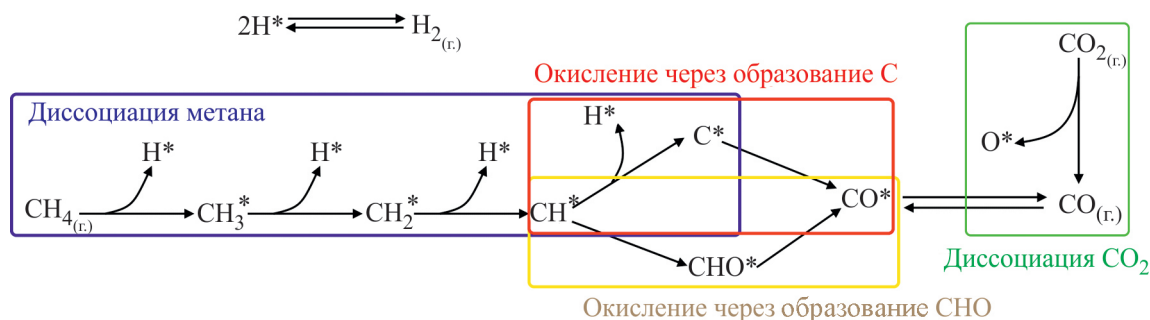


Рис. 4. Упрощенный механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана.

активации молекулы CH_4 считается лимитирующей весь процесс [25–27], однако дебаты на этот счет ведутся до сих пор [28].

В зависимости от состава катализатора адсорбция и диссоциация CO_2 может происходить по разным механизмам. В случае инертного носителя, такого как SiO_2 , процесс происходит исключительно на поверхности переходного металла [29]. Различные структурные дефекты и валентно-ненасыщенные центры, такие как угловые атомы углерода, также способствуют лучшей сорбции и диссоциации CO_2 [18]. Однако такие катализаторы также больше подвержены быстрой дезактивации. Если же носитель обладает основными свойствами, как Al_2O_3 или MgO , или в нем присутствуют кислородные вакансии, как в ZrO_2 , то адсорбция и диссоциация диоксида углерода начинается происходить на границе соприкосновения металла носителя либо на самом носителе. Как и в случае парового риформинга метана, детали механизма взаимодействия адсорбированных атомов и частиц на поверхности катализатора все еще уточняются.

Адсорбция CO_2 на поверхности металла может происходить тремя разными способами (рис. 5) и сопровождается при этом переносом электрона и образованием заряженной частицы CO_2^- [30]. В зависимости от металла эта частица может диссоциировать на молекулу монооксида углерода CO и адсорбированный атом кислорода $\text{O}_{\text{адс}}^-$, или провзаимодействовать с адсорбированным на поверхности атомом водорода, образуя CO и $\text{OH}_{\text{адс}}^-$, или вступить в реакцию с еще одной молекулой CO_2 с образованием CO и частицы CO_3^- [29]. Первый механизм более характерен для частиц переходных металлов — Fe, Ni, Re, Al и Mg; второй и третий — для благородных металлов. Образовавшиеся частицы $\text{O}_{\text{адс}}^-$ и CO_3^- вступают с другими частицами на поверхности металла в дальнейшие взаимодействия, наиболее важное из кото-

рых — окисление углерода, образующегося в ходе разложения метана или реакции Будуара.

При адсорбции и диссоциации CO_2 на поверхности носителя механизм активации CO_2 изменяется, что в некоторых случаях позволяет увеличить стабильность катализатора. Так, диоксид углерода может адсорбироваться на поверхности Al_2O_3 с образованием частиц HCO_2^- [31]. Эти частицы претерпевают дальнейший распад на монооксид углерода CO и гидроксогруппу OH , которая дальше мигрирует к поверхности частиц металла и окисляет образовавшийся на поверхности углерод. В работе [32] было показано, что наиболее предпочтительная вакансия для адсорбции и диссоциации CO_2 — граница соприкосновения носителя и металла. Как следствие, чем больше будет данная граница, тем активнее и стабильнее окажется катализатор. В свою очередь это достигается уменьшением размера частиц металла. Факторы, влияющие на способность носителя сорбировать и активировать молекулу CO_2 , описываются далее.

Таким образом, стабильность катализатора определяется скоростями адсорбции и диссоциации CH_4 и CO_2 , а также скоростями взаимодействия адсорбированных атомов и частиц друг с другом. В том случае, когда скорость окисления частиц CH_x выше, чем скорость их образования, катализатор будет стабильным. Если же образование частиц CH_x протекает быстрее, чем их окисление, то начинается образование углерода на поверхности наночастиц металла. При низкой скорости окисления этого углерода начинается его агломерация и закоксовывание катализатора, что приводит к полной потере катализатором активности. Для получения активного и стабильного катализатора скорость диссоциации метана должна быть не больше, чем скорость окисления углерода и частиц типа CH_x . В общем случае этого можно достигнуть с помощью варьирования размера частиц металлов и его природы, а также применения носителей, способствующих ускоренной адсорбции и диссоциации диоксида углерода.

Образование углеродных отложений

Наряду со спеканием частиц при высоких температурах образование углерода на поверхности катализатора — одна из главных причин его дезактивации. Основными его источниками являются процессы разложения метана (табл. 1, реакция VIII) и диспропорционирование CO (табл. 1, реакция IX). Обе реакции протекают на поверхности металла, и вклад каждой из них в накопление углерода зависит от

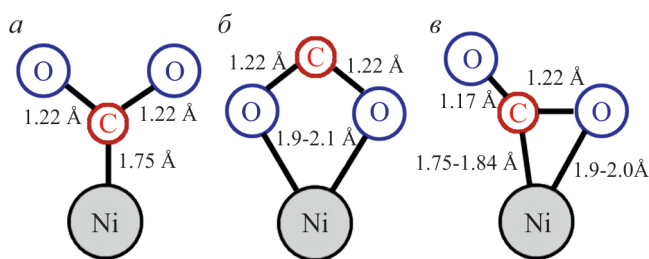


Рис. 5. Схематическое представление различных способов адсорбции CO_2 на поверхности никеля.

а — адсорбция только по связи $\text{Ni}-\text{C}$, б — адсорбция только по связям $\text{Ni}-\text{O}$, в — смешанная адсорбция по связям $\text{Ni}-\text{C}$ и $\text{Ni}-\text{O}$ (адаптировано из [29]).

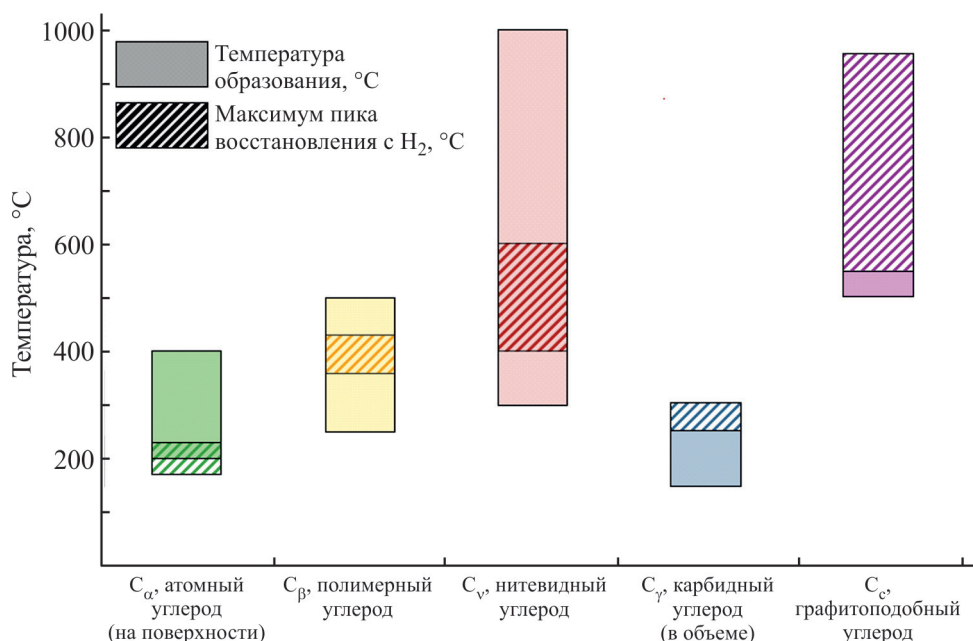


Рис. 6. Виды углерода и температуры их образования и восстановления (из данных [23]).

условий проведения процесса и состава катализатора. При температурах выше 800°C углерод образуется преимущественно из-за разложения метана. Этот вид углерода значительно активнее, чем полученный при диспропорционировании CO, и легче вступает во взаимодействие с окислителями [33].

В общем случае образование углеродных отложений происходит по сложному механизму, включающему множество элементарных стадий. Однако этот углерод может быть различен по своей природе и морфологии. В зависимости от дисперсности активного металла, его типа, концентрации активных центров, природы носителя и промотора, температуры и продолжительности реакции образующийся углерод может быть карбидным, аморфным, полимерным, в виде нанотрубок или графена, графитоподобным,

нитевидным [34–38]. Все эти формы углеродистых отложений различаются своей инертностью, которую можно оценить как способность восстанавливаться водородом (рис. 6): наименее инертен углерод типа C_α, который может быть восстановлен при температурах до 200°C. К такому типу углеродных образований принадлежат небольшие островки углерода на поверхности частиц металла и пленки карбидов металлов на поверхности наночастиц. Более инертны полимерный и аморфный типы углерода C_β, для восстановления которых требуются температуры не менее 400°C. Наименее реакционноспособными считаются графитоподобный и так называемые нитевидные типы углерода C_δ и C_ε, крайне тяжело вступающие во взаимодействие с водородом даже при высоких температурах.

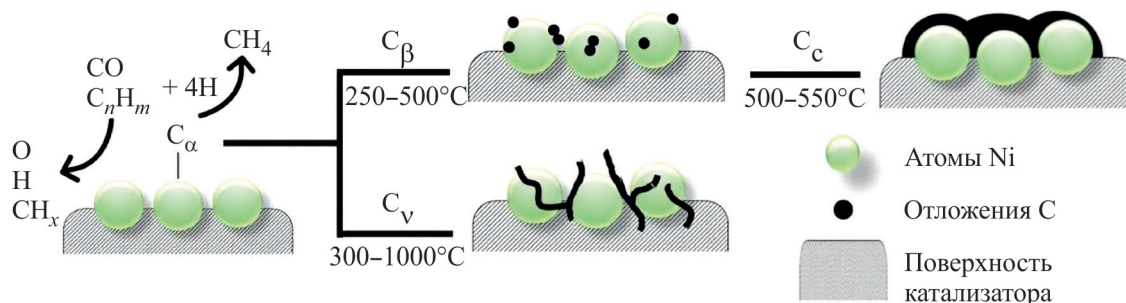


Рис. 7. Схема образования различных видов углерода [39].¹

¹ Информация находится в открытом доступе. Argyle M., Bartholomew C. // Catalysts. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>

При разложении метана и диспропорционировании CO образуются отдельные частицы углерода (углерод типа C_α), которые также легко вступают в реакции окисления. Накапливаясь, они образуют на поверхности металла аморфный углерод (углерод типа C_β), который впоследствии полностью покрывает частицу металла и может перейти в графитоподобное состояние (углерод типа C_γ) (рис. 7). Кроме того, в некоторых случаях адсорбированный углерод может встраиваться в кристаллическую решетку металла, образуя карбиды (на поверхности частиц металла — C_α , в объеме — C_γ).

В дальнейшем эти атомы углерода могут диффундировать от поверхности частицы металла к ее основанию и формировать так называемый нитевидный углерод (углерод типа C_V), т. е. в ходе процесса углекислотной конверсии метана происходит постепенный переход углерода в более стабильные формы, от которых в дальнейшем сложнее избавиться [40].

Наибольшее распространение получили катализаторы углекислотной конверсии метана на основе никеля. К сожалению, они также наиболее подвержены образованию углерода на поверхности части металла. Именно для никеля характерно внедрение углерода в кристаллическую решетку с образованием карбида состава Ni_3C . Но главная особенность никелевых катализаторов — возможность формирования так называемого нитевидного углерода. Его образованию способствуют высокие температуры, низкая концен-

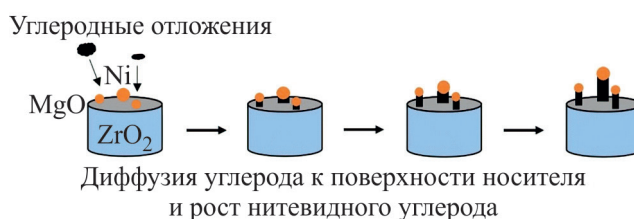


Рис. 8. Схема зарождения и роста нитевидного углерода на частицах Ni (из данных [34]).

трация воды в системе и присутствие непредельных углеводородов [41]. Атомы углерода, образующиеся на поверхности металла, диффундируют сквозь кристаллы никеля и образуют точки дальнейшего роста между наночастицей металла и носителем. Формирующийся таким образом углерод имеет форму «нитей», начало которых — поверхность носителя, а окончание — частицы никеля (рис. 8). Рост данной углеродной «нити» продолжается на границе Ni/C за счет вновь образующегося на частице металла углерода. Подобный нитевидный углерод может полностью заполнить пору носителя и даже разрушить ее. Более того, нитевидный углерод может разрушать даже экструдаты катализатора, приводя к серьезным последствиям в ходе процесса углекислотной конверсии метана [42, 43] (рис. 9). По похожему механизму на наиболее маленьких частицах никеля образуется углерод в виде нанотрубок [44].

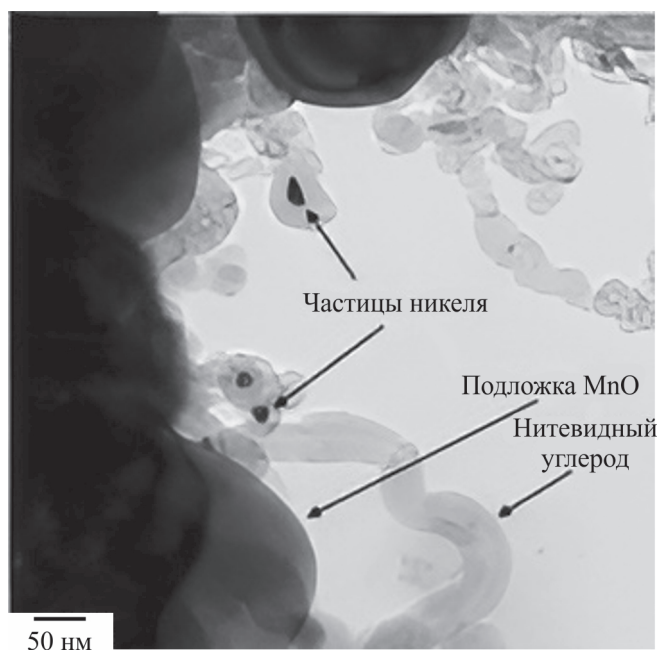


Рис. 9. Микрофотография ПЭМ нитевидного углерода [50].¹

¹ Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 13.02.2025. Copyright 2018 American Chemical Society.

Интересно отметить влияние размера частиц на возможность формирования нитевидного углерода. Движущая сила данного процесса — градиент концентраций углерода на различных участках кристаллической структуры никеля: атомы углерода мигрируют от наиболее насыщенных участков, на которых происходит отложение углерода в ходе углекислотной конверсии метана, к наименее насыщенным участкам частицы никеля [45]. При этом внедрение в кристаллическую структуру и миграция углерода происходят до момента насыщения частицы металла углеродом [37]. Такое насыщение протекает значительно быстрее в случае маленьких частицах металла. Более того, из-за небольшого количества накопленных таким образом атомов углерода на границе металл/носитель образование точки роста нитевидного углерода не происходит. Поэтому в случае маленьких частиц никеля (менее 7–10 нм) [46–49] образование нитевидного углерода подавлено. Таким образом, комбинация высокой дисперсности металла и правильно подобранных условий проведения процесса позволяют отсрочить момент образования углеродных отложений и продлить срок работы катализатора до его дезактивации.

Интенсивность протекания процесса полного разложения метана на поверхности частиц благородных металлов значительно ниже, чем на поверхности частиц никеля [51]. Это объясняет большую устойчивость катализаторов на основе благородных металлов к образованию углеродных отложений: в присутствии источника кислорода различные частицы типа CH_x окисляются в CO , прежде чем начнется формирование углеродных отложений [42]. В то же время данные частицы могут начать взаимодействовать друг с другом и образовывать полимерные цепи. Получаемый углерод называют полимерным, или «мягким», углеродом из-за его способности окисляться в мягких условиях и не блокировать активные центры катализатора. По сравнению с аморфным углеродом он менее реакционноспособный из-за экранирования атомов углерода водородом. Температура окисления полимерного углерода увеличивается с уменьшением отношения $\text{H}:\text{C}$.

Катализаторы процесса углекислотной конверсии метана

Как отмечалось ранее, основой катализаторов сухого риформинга служат благородные (Ru , Rh , Pt , Ir , Pd) или переходные (Ni , Co) металлы. Катализаторы на основе благородных металлов проявляют высокую активность в процессе углекислотной конвер-

сии метана и значительно стабильнее катализаторов на основе переходных металлов [52, 53]. Однако их высокая стоимость ограничивает их использование в крупнотоннажных процессах [19, 54]. Поэтому в большинстве случаев катализаторы данного процесса основаны на переходных металлах, в первую очередь — никеле [55–59]. Низкая стоимость и высокая активность никеля делают его крайне удобным для создания промышленных катализаторов. Это также отражается в количестве работ, посвященных разработке и изучению катализаторов углекислотной конверсии метана. Тем не менее никелевые катализаторы подвержены быстрой дезактивации из-за интенсивного образования углерода. Повысить стабильность никелевых катализаторов можно путем повышения дисперсности частиц никеля, выбором более подходящего носителя [60–62], введением промоторов [63–65] или созданием би- или полиметаллических катализаторов [33, 66, 67].

Катализаторы на основе благородных металлов. Достоинства катализаторов на основе благородных металлов включают высокую активность в реакции углекислотной конверсии метана и устойчивость к закоксуыванию [33, 52]. Это достигается за счет нескольких факторов: во-первых, на поверхности благородных металлов в ходе диссоциации метана на частицы CH_x достигается равновесие между концентрациями образующихся частиц. Образующийся в ходе полной диссоциации метана углерод более склонен вступать в повторное взаимодействие с водородом, заново образуя частицы CH_x [51]. В то же время на поверхности никеля более вероятно полное разложение метана до углерода. Это также было подтверждено в работе [68] при анализе энергий активации реакций диссоциации частиц CH_x . Благодаря этому скорость накопления углерода на катализаторах на основе благородных металлов значительно ниже. Во-вторых, на никелевых катализаторах адсорбированный углерод внедряется в кристаллическую структуру никеля, что способствует его миграции и накоплению в точке дальнейшего роста углеродных отложений. Внедрение углерода в кристаллическую структуру благородных металлов происходит заметно медленнее, что также препятствует формированию трудноудаляемых углеродных отложений. В-третьих, добиться высокой дисперсности наночастиц благородных металлов значительно легче, чем для большинства переходных металлов [33].

В работе [69] изучали активность и стабильность катализаторов на основе наночастиц благородных металлов, нанесенных на стабилизированный MgO оксид алюминия Al_2O_3 . При атмосферном давлении

и температурах 550–700°C активность катализаторов изменялась в ряду $Ru > Rh > Ni > Ir > Pt > Pd$, а интенсивность образования углерода — в ряду $Ni > Pd \gg \gg Ir > Pt > Ru, Rh$. Аналогичные результаты были получены в работе [70]. В прочих работах [71, 72] также сообщается о наибольшей устойчивости Ru и Rh к закоксуыванию.

В другом исследовании [73] авторы также изучали влияние природы металла и носителя на активность катализаторов углекислотной конверсии метана. Обнаружено, что при 450°C активность катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ меняется в ряду $Rh > Ni > Ir > Pt, Ru > Co$, а катализаторов на основе SiO_2 — в ряду $Ni > Ru > Rh, Ir$. При этом активность катализаторов связана не только с количеством активных центров или дисперсностью металла: в случае катализаторов Ir/SiO_2 и Rh/SiO_2 она была даже выше, чем у их аналогов на основе $\gamma-Al_2O_3$. Авторы работы пришли к выводу, что носитель существенным образом влияет на активность катализаторов, причем это влияние выражается как в особенностях взаимодействия металла и носителя, так и в изменении механизма протекания процесса. В случае SiO_2 , как это отмечалось ранее, адсорбция CO_2 протекает на поверхности частиц металла, из-за чего доступная для адсорбции метана площадь снижается. В отличие от SiO_2 $\gamma-Al_2O_3$ участвует в процессе активации диоксида углерода, благодаря чему активность катализаторов на основе данного носителя выше [13].

Стоит отметить влияние взаимодействия металла с носителем. С одной стороны, чем сильнее взаимодействие, тем более дисперсными получают частицы металлов, что увеличивает их активность и стабильность. Так, активность и стабильность рутениевых катализаторов на различных носителях убывает в ряду $Ru/TiO_2 > Ru/Al_2O_3 > Ru/C$ [61], что соотносится с уменьшением силы взаимодействия металла с носителем. С другой стороны, слишком сильное взаимодействие металла и носителя может приводить и к негативным последствиям. Во-первых, металл будет сложнее восстановить, поэтому активность катализатора в начале процесса будет низкой. Во-вторых, металл может образовывать твердые растворы или новые фазы с носителем, что может приводить к потере катализатором активности. Из-за этого однозначно составить ряд активности благородных металлов в процессе углекислотной конверсии метана нельзя: свойства катализатора будут определяться способом его приготовления, характеристиками носителя и его взаимодействием с металлом. Однако отметим, что в большинстве случаев наибольшую активность

и стабильность проявляли катализаторы на основе родия [73–75].

Несмотря на то что благородные металлы вряд ли найдут применение в качестве основных компонентов катализаторов углекислотной конверсии метана из-за высокой стоимости, они могут быть использованы для создания биметаллических катализаторов и промотирования никеля. Свойства и особенности характеристик данных катализаторов будут описаны далее.

Катализаторы на основе никеля. Катализаторы на основе никеля традиционно используются в процессе углекислотной конверсии метана благодаря его высокой активности, низкой стоимости и доступности. Однако их основной недостаток — быстрая дезактивация из-за закоксуывания [69]. Выше мы указывали причины быстрой дезактивации никелевых катализаторов и факторов, влияющих на скорость образования углерода:

1. На поверхности никеля образуется адсорбированный углерод из-за более интенсивного протекания процессов диспропорционирования CO и разложения метана. В отличие от катализаторов на основе благородных металлов этот углерод практически не вступает во взаимодействие с адсорбированными атомами водорода и может быть удален только в ходе его окисления [39].

2. Если рядом нет частицы, способной окислить образовавшийся углерод, он внедряется в кристаллическую структуру никеля и начинает миграцию к границе соприкосновения металла с носителем. Чем больше частица металла, тем меньше вероятность окисления образовавшегося углерода и тем больше углерода может внедриться в кристаллическую структуру никеля.

3. Добравшись до границы соприкосновения металла с носителем, атомы углерода взаимодействуют друг с другом и образуют различные малоактивные формы углерода. Образующиеся углеродные отложения дезактивируют катализатор, покрывая собой частицы металла или забивая поры в катализаторах.

Чтобы повысить стабильность никелевых катализаторов, необходимо подобрать такие условия, при которых образующийся на поверхности металла углерод успевал окисляться прежде, чем он внедрится в структуру никеля, мигрирует к границе металл/носитель и сформирует углеродное отложение. Этого можно добиться различными способами:

1. Необходимо обеспечить высокую дисперсность частиц никеля (рис. 10, 1). Подробно о влиянии размера частиц никеля на процесс образования углеродных отложений рассказано выше.

2. Целесообразно увеличить способность катализатора адсорбировать диоксид углерода и обеспечить его диссоциацию. Например, применять носители с высокой основностью по Льюису либо вводить соответствующие промоторы (рис. 10, 2).

3. Можно применять носители, которые могут предоставлять атомы кислорода из своей структуры, а в дальнейшем восполнять образовавшиеся кислородные вакансии путем диссоциативной адсорбции CO_2 на своей поверхности. К таким относятся, например, ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 (рис. 10, 3).

4. Желательно «заблокировать» центры роста углерода на поверхности металла или на его границе с носителем. Этого можно достигнуть, модифицируя грани наночастиц никеля атомами различных элементов, например серы, золота, бора [35, 76, 77] (рис. 10, 4).

Важно отметить, что высокая дисперсность частиц металла — один из ключевых факторов, обеспечивающих стабильность катализатора и способствующих увеличению его активности. Это справедливо как для катализаторов на основе никеля, так и для катализаторов на основе благородных металлов [78, 79]. В основе второго и третьего способов — введение промоторов и применение подходящих носителей. Более подробно об этом будет рассказано в соответствующих главах.

Высокая дисперсность частиц никеля в общем случае зависит от концентрации металла, способа приготовления катализатора и силы взаимодействия металла с носителем. Так, в работе [80] была приготовлена серия никелевых катализаторов на мезопористом SiO_2 с содержанием металла 3.1–13.2%.

С ростом содержания никеля возрастала активность катализатора, но уменьшалась дисперсность получаемых частиц и соответственно стабильность катализатора. Оптимальное соотношение между содержанием никеля и размером его частиц было получено для катализатора, содержащего 6.7% металла.

Получить высокую дисперсность никеля можно, если металл изначально будет находиться в структуре носителя в виде твердого раствора. В ходе восстановления никель будет образовывать большое число небольших частиц, прочно связанных с носителем и устойчивых к спеканию и закоксовыванию. Такой подход был применен в работе [82] для получения никелевого катализатора из алюмината никеля NiAl_2O_4 . Данный алюминат был получен соосаждением гидроксидов никеля и алюминия и дальнейшим прокаливанием смеси при 800°C в течение 4 ч. Далее, в ходе процесса углекислотной конверсии метана происходило восстановление никеля и увеличение активности катализатора. Сообщается, что образование углерода на данном катализаторе ниже, чем для катализатора $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученного с помощью обычной пропитки носителя солью никеля.

Аналогичный подход был использован и в работах [83–85] для синтеза катализаторов из твердых растворов $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$. Авторы работ показали, что в ходе синтеза катализаторов происходит полное внедрение никеля в кристаллическую структуру оксида магния. В условиях катализа практически весь никель восстанавливался до металлического состояния, выделяясь в виде высокодисперсных частиц [20]. Синтезированные катализаторы обладали схожей

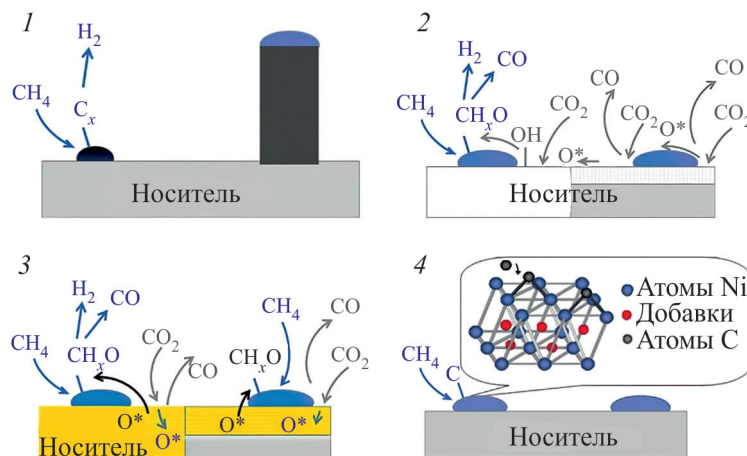


Рис. 10. Различные способы улучшения стабильности катализаторов.

1 — на частицах меньшего размера не образуется нитевидный углерод; 2 — использование носителей с льюисовской основностью; 3 — использование носителей — доноров кислорода; 4 — использование добавок, блокирующих центры роста углерода и его встраивание в Ni (адаптировано из [81]).

активностью по сравнению с обычными нанесенными катализаторами, но были значительно более устойчивы к закоксовыванию и дезактивации. Также подход внедрения никеля в кристаллическую структуру носителя и его дальнейшего восстановления был применен для синтеза катализаторов углекислотной конверсии метана на основе перовскитов BaTiO_3 , $\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{TiO}_3$, $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ [86–88] и шпинелей MgAl_2O_4 [83], NiAl_2O_4 [82], NiFe_2O_4 , сложных оксидов металлов типа LaSrCoO_4 , NdCaCoO_4 [89, 90].

Стоит отметить, что данный подход имеет и свои недостатки. Восстановление никеля из его твердых растворов протекает при более высоких температурах, чем восстановление оксида никеля. Так, энергия активации реакции восстановления никеля из его оксида NiO составляет около $17 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а из NiAl_2O_4 — $134 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [91]. Кроме того, реакция образования никеля из его твердых растворов обратима: понижение температуры процесса углекислотной конверсии метана приводит к повторному образованию твердых растворов, из-за чего активность катализатора снижается. Так, катализатор на основе твердого раствора $\text{Ni}_{0.03}\text{Mg}_{0.97}\text{O}$ проявлял высокую стабильность и активность при 850°C , но терял их при температуре 500°C из-за окисления никеля и повторного образования твердого раствора с носителем.

Другая проблема никелевых катализаторов — спекание частиц металла при высоких температурах. Никель обладает достаточно низкой температурой Тамманна (температурой, при которых атомы металла начинают быть мобильными и легко перемещаться по поверхности носителя) (табл. 2). Из-за этого в ходе процесса углекислотной конверсии метана частицы никеля спекаются и становятся больше. В свою очередь это приводит к снижению активности катализатора и ускорению процессов образования кокса. Решить эту проблему можно, увеличивая силу взаимодействия металла с носителем [92, 93], применяя носители с развитой пористостью [94] и вводя различные промоторы.

Катализаторы на основе биметаллических систем. Введение в катализаторы сухого риформинга дополнительных металлов способно существенным

образом улучшать их активность и стабильность. В число таких металлов входят благородные металлы (Rh, Ru, Pt, Ir, Pd), переходные металлы (Co, Fe, Cu) [33] и постпереходные металлы (In, Ga). Механизм данного улучшения зависит от природы второго металла, его концентрации, способа введения и используемого носителя. Так, при введении второго металла улучшение характеристик катализатора может происходить за счет увеличения дисперсности наночастиц металла, или увеличения его способности к восстановлению, или уменьшения скорости образования углерода, изменения типа образующегося на поверхности катализатора углерода, или прочих синергических взаимодействий между металлами.

Одним из наиболее распространенных металлов-промоторов является кобальт [49, 95]. Он дешевле, чем благородные металлы, и характеризуется более высокими температурами плавления и испарения, чем никель. Монометаллические кобальтовые катализаторы также исследовали в процессе углекислотной конверсии метана [96]. Однако такие катализаторы быстрее теряли активность из-за большей склонности кобальта к окислению. Авторы работы [97] показали, что в ходе процесса сухого риформинга кобальт достаточно быстро окислялся диоксидом углерода до CoO , и лишь в дальнейшем происходило его восстановление до Co^0 образующимся в ходе разложения металлов углеродом. Данную особенность кобальта в то же время можно использовать для улучшения свойств никелевых катализаторов: добавляя небольшие количества кобальта в наночастицы никеля, можно существенно увеличить скорость адсорбции и диссоциации CO_2 . В свою очередь никель защищает кобальт от окисления [33, 98]. Благодаря данному синергическому эффекту достигается баланс между скоростью образования углерода и частиц CH_x и их окислением.

Железо также рассматривается в качестве добавки к никелевым катализаторам углекислотной конверсии метана. Добавление железа способствует заметному увеличению стабильности катализаторов. Однако о строении Ni-Fe частиц и механизме действия железа в данный момент известно мало. В попытке

Таблица 2
Температура Тамманна для различных металлов [39]¹

Металл	Ni	Co	Cu	Fe	Rh	Ru	Pd	Pt	Ir
Температура Тамманна, $^\circ\text{C}$	590	604	405	631	856	1089	641	741	1087

¹ Информация находится в открытом доступе. Argyle M., Bartholomew C. // Catalysts. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>

выяснить это авторы работы [99] синтезировали катализатор Ni–Fe/MgAl₂O₄ и изучили его строение до и после процесса углекислотной конверсии метана. Оказалось, что при синтезе катализатора никель и железо образовывали сплав, в котором оба металла распределены равномерно. Однако в ходе реакции железо окислялось до Fe₃O₄, наблюдалась сегрегация двух фаз (рис. 11). В то же время никель не подвергался окислению до NiO и оставался в металлическом состоянии. После восстановления полученных частиц в токе водорода авторы работы обнаружили, что железо снова было равномерно распределено по объему биметаллических частиц. Также авторы установили, что в биметаллических частицах активация молекул метана происходит на поверхности никеля, а диоксида углерода — на поверхности железа. Исходя из результатов был предложен механизм, представленный на рис. 11. Образующийся в ходе разложения метана углерод вступает в реакцию с оксидом железа, что объясняет высокую стабильность катализатора. Таким образом, промотирующее действие железа заключается в активации молекулы CO₂ и удалении образующегося на поверхности никеля углерода.

Никелевые катализаторы промотируют в том числе атомами меди. Известны катализаторы на основе биметаллических систем Ni–Cu и различных носителей — SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, MgAl₂O₄ [101–104]. Отмечается, что введение меди способствует увеличению стабильности катализаторов и их активности. На данный момент нет четкого объяснения высокой стабильности Ni–Cu катализаторов. Предполагается, что медь снижает активность наиболее реакционно-способных центров на поверхности частиц никеля. Благодаря этому снижается скорость разложения ме-

тана и, следовательно, образования углерода — достигается баланс между процессами диссоциации метана и диоксида углерода. Также медь стабилизирует наночастицы никеля и предотвращает их спекание [105]. Однако стабильность Ni–Cu частиц зависит от соотношения содержания металлов и температуры реакции [106].

Значительное количество исследований посвящено изучению влияния добавок благородных металлов на свойства никелевых катализаторов [33, 70, 107–109]. Введение даже небольшого количества благородных металлов способно существенно увеличить активность и стабильность катализаторов. Например, полученный из Ni_{0.03}Mg_{0.97}O никелевый катализатор был активен и стабилен при 850°C, но терял эти свойства при 500°C из-за окисления никеля и повторного образования твердого раствора с носителем [110]. При введении 0.007–0.032 ат% Pt, Pd или Rh активность этого катализатора возрастала более чем в 2 раза, интенсивность образования углерода, наоборот, снижалась. Авторы пришли к выводу, что никель образует твердые растворы с благородными металлами, что способствует более легкому восстановлению никеля и ускоряет диссоциацию метана.

Похожих результатов достигли в работе [70]: добавление 10 ат% Rh к катализатору Ni/Yas3–8 позволило увеличить конверсию CH₄ с 62 до 69%, а CO₂ — с 68.4 до 75%, а также подавить образование углерода на поверхности катализатора. По мнению авторов, большая стабильность и активность Ni–Rh катализаторов связана с образованием Rh–Ni кластеров на поверхности наночастиц никеля, проявляющих большую активность по сравнению с обычными никелевыми катализаторами.

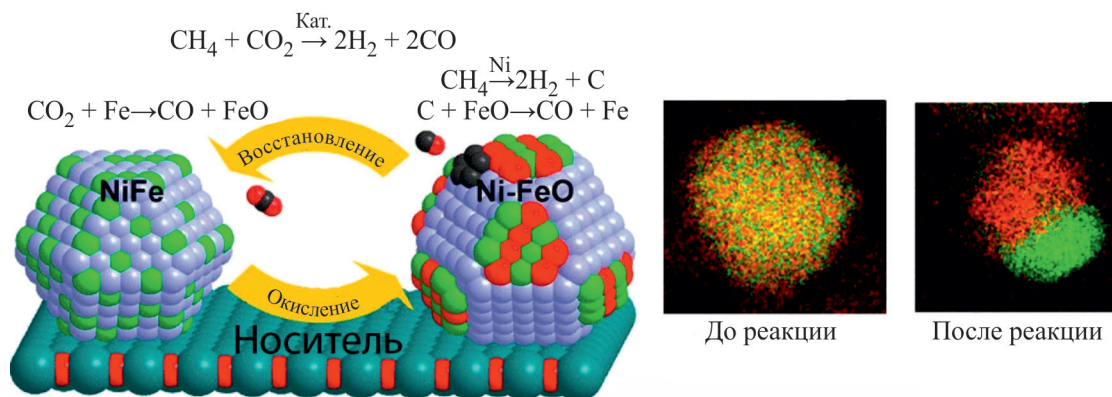


Рис. 11. Схематический механизм реакции углекислотной конверсии метана на Ni–Fe катализаторе и результаты энергодисперсионного анализа катализатора до и после реакции.

Красные атомы — Fe, зеленые — Ni [100].¹

¹ Перепечатано с разрешения American Chemical Society от 17.02.2025. Copyright © 2017 American Chemical Society.

Ni–Rh системы исследовали и в работе [111] в окислении метана кислородом. Были синтезированы катализаторы Ni/MgAl₂O₄ и Ni–Rh/MgAl₂O₄. При 500°C катализатор Ni/MgAl₂O₄ так же, как и Ni_{0.03}Mg_{0.97}O, терял активность из-за окисления никеля и его взаимодействия с носителем. Введение небольшого количества родия повысило стабильность катализатора, предотвращая окисление никеля за счет спилловера (эффект «перетекания») водорода с атомов родия на кластерах Ni–Rh на поверхность никеля. Кроме того, сами частицы были меньшего размера, чем в случае монометаллического катализатора, что также наблюдалось в работах [110, 112].

Использование платины в качестве второго компонента биметаллических катализаторов было изучено в работе [113]. Как и в случае Ni–Rh катализаторов, введение платины позволило уменьшить размер получаемых частиц никеля. Кроме того, подавлялся процесс внедрения никеля в структуру носителя и образования фазы NiAl₂O₄, что позволяло значительно легче восстановить никель из NiO до Ni⁰ в ходе приготовления катализатора. По сравнению с монометаллическим катализатором биметаллический был и стабильнее, и активнее, что связывают с особыми взаимодействиями между атомами Ni и Pt, подробно описываемыми в работах [114–116]. Роль платины, по всей видимости, также заключается в увеличении дисперсности наночастиц никеля, упрощении восстановления никеля за счет спилловера водорода и повышении устойчивости катализатора к образованию кокса благодаря изменению состава поверхности частицы и активности каталитических центров.

В работе [117] частицы никеля, нанесенные на носители Al₂O₃ и Al₂O₃–MO_x (M = Ce, Mg), были модифицированы небольшим количеством золота и платины (0.2 мас%). Полученные би- и триметаллические катализаторы были активнее и стабильнее своих немодифицированных монометаллических аналогов. Авторы заключили, что это связано с образованием на поверхности частиц никеля наноразмерных кластеров металлов и наличием синергических эффектов между металлами.

Использование постпереходных металлов, таких как индий, способно увеличить стабильность частиц никеля к коксованию и агрегации. Так, в работе [118] был произведен синтез биметаллических частиц Ni–In на носителе из SiO₂. Авторы показали, что введение индия в кристаллическую решетку никеля сокращает коксообразование и спекание частиц металла. Авторы связывают такое течение реакции с повышением энергии связи частиц никеля. Такой же эффект от внедрения In наблюдался в работах [119, 120].

Также в работе [121] был проведен расчетный анализ влияния индия на каталитическую активность. Выводы работы подтверждают эмпирические факты, а именно — добавление индия уменьшает каталитическую активность Ni, но значительно увеличивает его устойчивость к коксообразованию.

Схожий эффект, но уже с галлием наблюдался в работе [122]. Авторы проводили модификацию подложки из Al₂O₃ с помощью солей Ni и Ga. В ходе нанесения Ga преобразовался в две основные формы: 1 — биметаллические частицы Ni₃Ga и 2 — оксид Ga₂O₃. В биметаллических частицах галлий ингибирует процесс спекания частиц никеля, а также замедляет процесс полного дегидрирования CH₄, что замедляет коксообразование. Ga₂O₃ в свою очередь катализирует активацию CO₂. Влияние галлия привело к похожим результатам в работах [123, 124].

Влияние структуры и состава носителя

Ранее мы отмечали, что свойства носителя во многом определяют характеристики катализатора в целом [125]. К важнейшим характеристикам носителя относят его площадь поверхности, геометрию пор, термическую стабильность, окислительно-восстановительные свойства, способность сорбировать кислородсодержащие частицы, кислотно-основные свойства. Выбор оптимального по всем этим параметрам носителя может существенно увеличить активность и стабильность каталитической системы. Например, так как процесс диссоциативной адсорбции протекает на поверхности частиц металла, то очевидно, что носитель должен обеспечить максимальную дисперсность этих частиц, что зависит от его пористости. Кроме того, он должен обеспечить и стабильность этих частиц и предотвратить их спекание, что зависит от силы взаимодействия носителя с металлом. Особенно важно это для катализаторов на основе никеля, чьи частицы склонны к спеканию при высоких температурах. Также носитель может участвовать в процессе активации молекулы CO₂ и улучшать тем самым и стабильность, и активность катализатора. Последнее зависит от механизма активации и связано с кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами материала.

Строение пористой структуры носителя. Влияние особенностей пористой структуры носителя на характеристики катализатора изучено в работе [126]. Авторы сравнили свойства Rh–Co катализаторов на основе мезопористого носителя SBA-15 и непористого SiO₂. В случае SBA-15 частицы металла были значительно меньше, а также

прочно удерживались в порах носителя, что делало катализатор устойчивым к потере активности из-за спекания частиц. Кроме того, благодаря более развитой пористой структуре SBA-15 катализатор на основе данного носителя был активнее, чем на основе SiO_2 . Аналогичный эффект заполнения пор SBA-15 частицами Ni был также продемонстрирован в работе [127]. Тем не менее образование углеродных отложений было обнаружено как в катализаторе на основе SiO_2 , так и в катализаторе на основе SBA-15 [128].

В работе [129] изучили активность никелевых катализаторов, приготовленных на основе мезопористых носителей SBA-15, KIT-6 и MCM-41. Активность катализаторов увеличивалась в ряду Ni-MCM-41 < Ni-KIT-6 < Ni-SBA-15, что коррелирует с размерами пор в данных материалах. Площадь поверхности, наоборот, была наибольшей для Ni-MCM-41 и наименьшей для Ni-SBA-15. В работе [128] также показана большая стабильность и активность Ni катализаторов на основе SBA-15 по сравнению с MCM-41, несмотря на меньший размер частиц металла и превосходящее значение площади поверхности в случае катализатора на основе MCM-41. Авторы делают вывод, что SBA-15 лучше стабилизирует частицы никеля, а наличие небольших каналов между мезопорами способствует увеличению доступности активных центров катализатора.

Таким образом, развитая структура носителя способствует лучшей дисперсии металла и стабилизации получающихся наночастиц. Активность и стабильность катализаторов зависят в большей мере от строения пор и их размера, чем от значения удельной площади поверхности. Наиболее перспективными можно считать носители, обладающие разветвленной пористой системой, в которых поры связаны друг с другом. Также интерес представляют иерархические материалы, сочетающие микро- и мезопоры, организованные в упорядоченную структуру.

Сила взаимодействия с носителем. Один из ключевых параметров, определяющих активность и стабильность катализатора, — сила взаимодействия металла с носителем. Чем она выше, тем больше стабилизированы частицы металла и тем меньше происходит их спекание в ходе реакции. Кроме того, носитель может влиять на электронную плотность на поверхности частиц металла [130], что особенно важно в случае наночастиц. При увеличении электронной плотности на частицах никеля способность атомов Ni^0 к антисвязывающим взаимодействиям с метаном увеличивается. Это увеличивает и способность катализатора активировать разрыв связей C—H в метане,

что можно наблюдать в случае Ni катализаторов на TiO_2 [91].

Слабое взаимодействие металла с носителем — одна из причин быстрой дезактивации Ni катализаторов на основе SiO_2 [91, 131]. Напротив, в катализаторах на основе Al_2O_3 и MgO взаимодействие никеля с носителем сильное, о чем мы писали выше. Благодаря этому частицы металла прочно связаны с носителем и устойчивы к спеканию. Более того, никель может образовывать с данными носителями твердые растворы, что также повышает стабильность таких катализаторов к образованию углеродных отложений.

Из-за образования твердых растворов и новых фаз металл сложнее перевести в восстановленное состояние. С одной стороны, это плохо, потому что процесс придется вести при повышенных температурах. С другой — металл может быть равномерно распределен по всему носителю и давать при восстановлении крайне маленькие частицы, которые в некоторых случаях могут быть с трудом обнаружены даже методом ПЭМ высокого разрешения [131, 132]. Кроме того, размер частиц и свойства получаемых катализаторов зависят также и от состава таких твердых растворов. Например, в случае катализаторов типа Ni/MgO оптимальное содержание никеля — 5–15 мас%, а при его увеличении наблюдается образование больших частиц никеля и снижается стабильность [133].

Сильное взаимодействие с носителем не всегда приводит к образованию новых фаз или твердых растворов. Например, в случае смешанного оксида MgAl_2O_4 взаимодействие никеля с носителем все еще сильное, но образование фаз NiAl_2O_4 и $\text{Ni}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{O}$ подавлено. Это было показано в работе [134]: Ni был нанесен на носители $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; MgAl_2O_4 , полученный при спекании оксидов магния и алюминия, и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, в котором Al_2O_3 был модифицирован MgO , в результате чего на поверхности носителя образовалась фаза MgAl_2O_4 . Согласно результатам термопрограммируемого восстановления, в катализаторе Ni/ Al_2O_3 значительная часть никеля вступила во взаимодействие с носителем с образованием фазы NiAl_2O_4 . В случае катализатора Ni/MgO- Al_2O_3 ситуация обратная — практически весь никель представлен в виде оксида NiO. Важно, что температурный максимум пика восстановления водородом в данном катализаторе был выше, чем для обычного NiO, что подтверждает сильное взаимодействие никеля с носителем. В случае катализатора Ni/MgAl₂O₄ авторы наблюдали только один размазанный пик, характерный для сильно связанного с носителем никеля. Авторы сделали вывод, что никель в данном катализаторе

равномерно распределен по носителю в виде крайне ультрадисперсных частиц, сильно связанных с носителем. В процессе углекислотной конверсии метана полученные на основе смешанных оксидов катализаторы Ni/MgO–Al₂O₃ и Ni/MgAl₂O₄ были активнее и стабильнее, чем катализатор Ni/Al₂O₃. Аналогичные результаты были получены в работе [117]: модификация γ -Al₂O₃ с помощью оксидов CeO₂ и MgO позволяла сохранить сильную связь никеля с поверхностью носителя, но при этом добиться образования стабильных наночастиц металла и избежать образования трудновосстановимой фазы NiAl₂O₄.

В случае катализаторов на основе благородных металлов также наибольшую стабильность проявляют катализаторы, в которых металл сильно связан с носителем. Так, в работе [135] синтезировали и исследовали Rh катализаторы на основе восстанавливаемых (CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂) и невосстанавливаемых (γ -Al₂O₃, La₂O₃, MgO, SiO₂, Y₂O₃) оксидов металлов. Спустя 30 мин реакции активность катализаторов на основе невосстанавливаемых носителей уменьшалась в ряду SiO₂ \approx MgO \approx γ -Al₂O₃ > Y₂O₃ > La₂O₃. Однако спустя 50 ч реакции активность изменялась в порядке γ -Al₂O₃ \approx MgO > Y₂O₃ > SiO₂ \approx La₂O₃. В случае восстанавливаемых оксидов изначальный порядок был Ta₂O₅ > TiO₂ > ZrO₂ > Nb₂O₅ > CeO₂, а спустя 50 ч реакции — ZrO₂ > Ta₂O₅ > CeO₂ > TiO₂ > Nb₂O₅. Авторы объясняют дезактивацию катализаторов на основе SiO₂, Y₂O₃ и Ta₂O₅ низкой силой взаимодействия металла с носителем, из-за чего происходит спекание частиц металла. Напротив, в носителях MgO и Al₂O₃ взаимодействие с металлом сильное, причем в первом случае на границе соприкосновения фаз образуется смешанный оксид MgRh₂O₄. Низкая активность La₂O₃ объясняется слишком сильным взаимодействием с родием и образованием новой фазы LaRhO₃. В то же время данный катализатор был одним из самых стабильных. Также отмечается, что активность родиевых катализаторов на основе восстанавливаемых носителей была заметно ниже, чем на невосстанавливаемых. Одно из возможных объяснений — изменение электронной плотности на поверхности частиц родия из-за взаимодействия с носителями, экранирование частиц оксидами металлов [136], диффузия металла в материал носителя [137]. Влияние связывания благородного металла с подложкой также продемонстрировано и в случае силикатов. Так, в [138] было исследовано влияние Ti и Al в кристаллической решетке FSM-16. Включение в структуру этих металлов приводило к более высокой дисперсности частиц никеля за счет взаимодействия с Al и Ti.

Таким образом, сильное взаимодействие металла с носителем необходимо для получения высокодисперсных частиц металла и их стабилизации. Ряд носителей может образовывать с металлом новые фазы. У этого явления есть свои преимущества и недостатки. К первым относится возможность получать смешанные оксиды и добиваться равномерного распределения металла по объему носителя. Кроме того, при восстановлении металла будут образовываться ультрадисперсные частицы, прочно связанные с носителем и устойчивые к спеканию. В ряде случаев такие частицы будут также устойчивы к образованию углеродных отложений. Восстановление металла в этом случае протекает при гораздо больших температурах, поэтому для достижения высокой активности катализатора процесс необходимо проводить при более высоких температурах. Оптимальным можно считать носитель, с одной стороны, образующий с металлом достаточно прочные для стабилизации наночастиц связи, а с другой — не образующий с ним новые фазы или не дезактивирующий его по другим причинам.

Кислотность и основность носителя. Кислотно-основные свойства носителя — другой ключевой параметр, влияющий на характеристики катализатора. Высокая кислотность носителя нежелательна для катализаторов углекислотной конверсии метана, поскольку на кислотных центрах носителя могут протекать побочные процессы крекинга метана [19]. Наоборот, наличие основных центров в структуре катализаторов способствует увеличению активности и стабильности катализаторов. Как мы ранее отмечали, носитель может участвовать в активации CO₂, благодаря чему увеличивается скорость окисления CH_x частиц и уменьшается интенсивность образования углерода. Это возможно, если катализатор обладает льюисовской основностью [139, 140]. Наиболее инертный носитель — SiO₂, а в число катализаторов, обладающих основными центрами, входят Al₂O₃, MgO, CaO, TiO₂. Так, в работе [141] активность рутениевых катализаторов уменьшалась в ряду Ru–MgO > Ru–Al₂O₃ > Ru–TiO₂ > Ru–SiO₂, что соответствовало ряду основности носителей. В случае никелевых катализаторов проявляется та же зависимость: при исследовании Ni катализаторов, нанесенных на Al₂O₃, Al₂O₃–SiO₂, Al₂O₃–MgO и Al₂O₃–CaO, катализаторы на основе двух последних носителей были и активнее, и стабильнее остальных [142]. Напротив, катализатор Ni–Al₂O₃–SiO₂ достаточно быстро терял активность.

Один из способов влиять на основность катализатора — добавлять в его состав оксиды металлов, проявляющих основность. Так, в работе [143] ис-

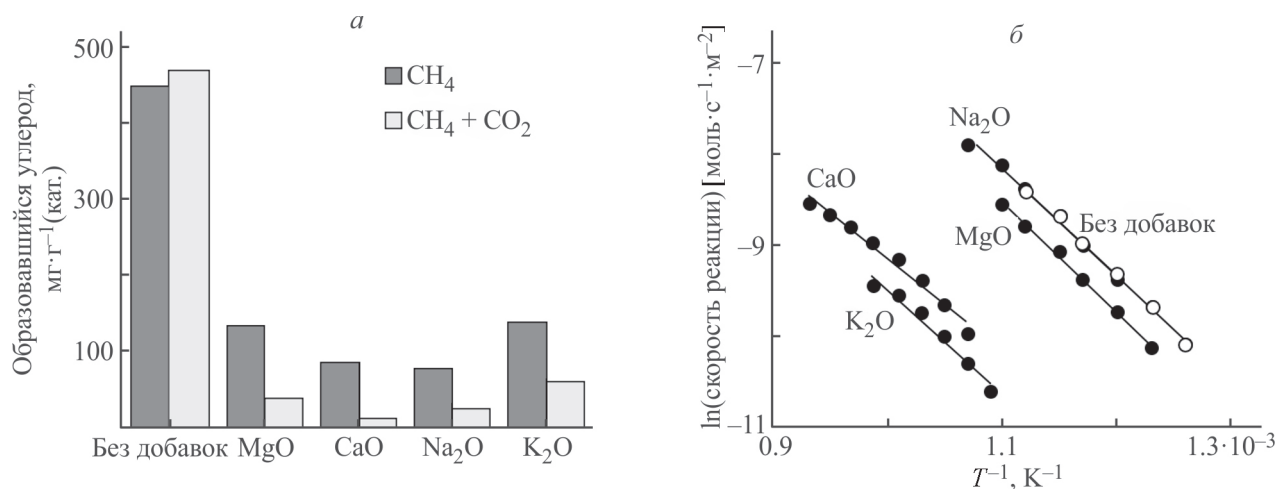


Рис. 12. Количество образовавшегося за 5 ч реакции углерода при 800°C (а) и зависимость скорости реакции от температуры (б) для катализатора Ni- γ -Al₂O₃, модифицированного основными оксидами Na₂O, K₂O, CaO и MgO (из данных [134]).

следовали влияние добавок Na₂O, K₂O, CaO, MgO в катализатор Ni- γ -Al₂O₃. Согласно полученным результатам, введение каждого из оксидов позволило существенно снизить образование углерода (рис. 12). Кроме того, введение оксидов изменило и размер получаемых частиц никеля (рис. 12). Наименьшие частицы были получены для Al₂O₃, промотированного MgO и CaO, в то время как модификация носителя Na₂O и K₂O привела к существенному уменьшению дисперсности частиц никеля.

Еще одним способом влияния на кислотность является промотирование катализатора частицами редкоземельных металлов. Так, в работе [144] проводили замещение части циркония на иттрий в катализаторе CeNi_{0.9}Zr_{0.1}O₃. Замещение циркония приводило к понижению общей кислотности катализаторов и значительному понижению концентрации сильных кислотных центров. Катализаторы с пониженной кислотностью показали наивысшую стабильность и обеспечили конверсию CH₄ > 85% и CO₂ > 90%. Похожий эффект наблюдается и в других работах. Так, в работе [145] авторы исследовали влияние промоторов Cu, Ca и Sr на каталитическую активность Ni/Al₂O₃. Согласно полученным результатам, основность катализаторов по Льюису увеличивалась в ряду Ca < Sr < Cu. Все катализаторы показали более высокую конверсию и стабильность, чем исходный материал, однако экстремальное увеличение основности, как в случае катализатора с Cu, привело к снижению производительности. Авторы связывают это с избыточной сорбцией CO₂ на основных центрах.

Таким образом, использование носителей, обладающих основностью по Льюису, способствует

большей активности и стабильности катализатора за счет увеличения количества адсорбированного на поверхности CO₂. В ряде случаев носитель сам участвует в активации молекулы CO₂ — в этом случае активация происходит на поверхности носителя. В других случаях активация происходит на границе металл/носитель. Избыточная основность по Льюису может привести к гиперсорбции CO₂, что снижает производительность процесса.

Окислительно-восстановительные свойства носителя. Быстрое окисление образовавшихся частиц CH_x — фактор, определяющий устойчивость катализаторов к образованию углеродных отложений. Скорость окисления зависит от доступности различных адсорбированных кислородных частиц — O_{адс} или OH_{адс}. В случае носителей, обладающих льюисовской основностью, данные частицы возникают за счет адсорбции и диссоциации молекулы CO₂. Возможен и другой механизм образования данных частиц, основанный на использовании атомов кислорода носителя. Сам носитель должен обладать высокой окислительной активностью и быть активным донором кислорода из своей структуры для участия в процессе окисления CH_x-частиц. В дальнейшем образовавшиеся после удаления атомов кислорода вакансии могут восполняться за счет диссоциации CO₂ по механизму Марса-ван-Кревелена [61, 146, 147]. Наиболее известные носители такого типа — CeO₂, TiO₂, и ZrO₂. Кроме того, как никель, так и многие благородные металлы образуют прочные связи с этими носителями, в том числе и новые фазы.

Участие носителя в окислении образующихся углеродных частиц было показано в рабо-

тах [148, 149] на примере катализаторов Ni–CeO₂. Благодаря сильным взаимодействиям с CeO₂ никель был равномерно распределен по носителю в виде высокодисперсных «приплюснутых» частиц. Кроме того, наблюдалось образование твердого раствора Ce_(1-x)Ni_xO_{2-y} на границе фаз. С помощью метода РФЭС авторы изучили процесс диссоциации метана на данном катализаторе. Оказалось, что на поверхности присутствуют как частицы типа CH_x, так и частицы типа CO_x. Единственным источником кислорода в данной системе был оксид церия, поэтому авторы сделали логичный вывод об участии носителя в окислении образующихся углеродных частиц. Кроме того, при повышении температуры выдержки катализатора в атмосфере метана в продуктах реакции был замечен CO, а на поверхности катализатора — наличие восстановленного никеля Ni⁰ и церия Ce³⁺. Авторы также наблюдали частичное восстановление CeO₂ и в отсутствие никеля, причем количество образовавшегося Ce³⁺ зависело от температуры. Аналогичный эффект наблюдали и авторы работы [61] для катализаторов на основе TiO₂: поверхность носителя способна взаимодействовать с метаном, восстанавливаясь до TiO_x и образуя частицы типа CH_xO и CO. Для оксида циркония также характерно участие кислорода кристаллической решетки носителя в окислении метана [150].

Способность к участию атомов кислорода носителя и их диффузии в кристаллической решетке зависит от строения материала. Чем более упорядоченная структура материала и чем плотнее расположены атомы друг к другу, тем сложнее нарушить кристаллическую структуру материала. Напротив, создавая различные дефекты в структуре носителя, можно усиливать его окислительно-восстановительные свойства. Такой подход применяют для создания носителей на основе оксида церия: вводя в структуру CeO₂ ионы других металлов, можно изменять параметры кристаллической решетки и создавать анионные вакансии [151, 152].

Одна из наиболее часто изучаемых систем — твердые растворы CeO₂–ZrO₂ [146, 153–155]. Оксиды данных элементов обладают схожей кристаллической структурой, поэтому их твердые растворы могут быть получены в широком диапазоне состава. Радиус атома циркония меньше, чем радиус атома церия, поэтому в таких твердых растворах образование кислородной вакансии протекает легче около атома Zr⁴⁺. Поэтому, как правило, катализаторы на основе смешанных оксидов активнее катализаторов на основе индивидуальных ZrO₂ и CeO₂ [156–158]. Так, в работе [146] показано, что введение ZrO₂ в структуру CeO₂ изменяет электронное окружение катионов и увеличивает

количество дефектов структуры. Благодаря этому атомы кислорода становятся активнее и лабильнее, что выражается в меньших температурах восстановления как самих носителей, так и катализаторов на их основе. Кроме того, ZrO₂ стабилизирует структуру CeO₂: с ростом содержания ZrO₂ в твердом растворе уменьшается степень разрушения структуры носителя в ходе термообработки. Активность катализаторов также коррелировала с содержанием ZrO₂, что авторы связывают как с большей окислительной способностью носителей, так и с ростом удельной площади поверхности.

Восстанавливаемые носители, как и любые другие материалы, имеют свои недостатки. Главный из них — эффект «обволакивания» частиц металлов, как благородных [159], так и переходных [160]. Из-за этого в ходе катализа уменьшается площадь поверхности частиц металла, что приводит к уменьшению активности катализатора. Если носитель лишь частично покрывает частицу металла, катализатор приобретает повышенную устойчивость к дезактивации и спеканию частиц. Это наблюдается, например, в случае оксида титана TiO₂ [141]. Если же носитель полностью покрывает частицу металла, что часто наблюдается для оксида церия CeO₂, то происходит дезактивация катализатора.

Отдельного упоминания достоин La₂O₃. Независимо от используемого металла — Ni или Rh данный носитель может образовывать с диоксидом углерода оксикарбонат лантана La₂O₂CO₃ [106]. Реакция обратимая, и при нагревании данный оксикарбонат может разлагаться обратно до La₂O₃ и CO₂. Однако в присутствии восстановителей — углерода или металла продуктами разложения могут быть CO и частица O_{адс}. Благодаря этому La₂O₃ может участвовать в окислении образующихся углеродных частиц [161].

За счет способности La₂O₃ реагировать с CO₂ адсорбция и диссоциация CO₂ протекает быстрее на катализаторе Ni/La₂O₃ по сравнению с катализатором Ni/Al₂O₃ [162]. В ряде работ [161–163] полагают, что высокая стабильность Ni/La₂O₃ катализаторов связана с частичным покрытием частиц никеля La₂O₂CO₃ и что каталитические превращения происходят на границе Ni–La₂O₂CO₃. Разлагаясь, La₂O₂CO₃ образует O_{адс}, участвующий в дальнейшем окислении образующихся частиц CH_x.

Однако эта особенность La₂O₃ в определенных условиях носит негативный характер. При низких температурах (менее 600°C) скорость адсорбции и диссоциации метана заметно меньше, чем скорость образования и разложения La₂O₂CO₃. Из-за этого при разложении оксикарбоната лантана образуется

излишнее количество CO, который претерпевает на поверхности частиц металла диспропорционирование до CO₂ и углерода. Поэтому при низких температурах как Ni, так и Rh катализаторы оказываются и активнее, и стабильнее катализаторов на основе SiO₂ [164].

Таким образом, применение носителей, обладающих окислительно-восстановительными свойствами, способно принципиально изменить механизм протекания процесса углекислотной конверсии метана. Носитель предоставляет атомы кислорода из своей кристаллической структуры для окисления образующегося углерода, как это происходит в случае с CeO₂, или облегчает диссоциацию CO₂, как это происходит в случае La₂O₃. Эффективность такого подхода будет определяться скоростью окисления углеродсодержащих частиц, т. е. генерации частиц типа O_{адс}, а также скоростью восстановления окисляющей способности носителя.

Заключение

Таким образом, поиск оптимального катализатора углекислотной конверсии метана — поиск баланса между многими факторами. Несмотря на сложность поиска такого баланса, можно сформулировать ряд ключевых требований к разрабатываемым современным катализаторам:

1. Скорость образования углеродистых частиц не должна превышать скорость их окисления. Это достигается подбором оптимального размера частиц металла и его природы, строением и составом носителя, введением соответствующих промоторов.

2. В основе катализатора — наночастицы металла, устойчивые к спеканию и дезактивации из-за образования новой фазы с носителем.

3. Наиболее подходящий металл — никель благодаря низкой стоимости и высокой активности. Однако из-за быстрой дезактивации катализаторов на его основе необходимо вводить промоторы — новые металлы или оксиды металлов, предотвращающие спекание частиц, образование трудноудаляемого углерода или дезактивацию катализатора по другим причинам.

4. Носитель должен обладать развитой системой пор, желательно — мезопористой или иерархической структурой, совмещающей стабилизацию частиц никеля и высокую площадь поверхности.

5. Носитель должен образовывать сильные связи с никелем, чтобы обеспечивать высокую дисперсность его частиц на поверхности и предотвращать их спекание.

6. Носитель должен участвовать в процессе окисления образующегося углерода, для чего он должен

либо обладать основностью для активации CO₂, либо быть способным отдавать атомы кислорода из своей кристаллической решетки и далее восполнять кислородные вакансии за счет CO₂.

Чтобы отвечать данным требованиям, необходимо разрабатывать и применять новые принципы дизайна катализаторов и новые способы их получения. Большим потенциалом обладают катализаторы на основе мезопористых носителей. Полезный и важный подход к направленной модификации катализаторов — введение промоторов, улучшающих характеристики катализаторов. Актуальное направление — создание многокомпонентных новых фаз и твердых растворов, обеспечивающих высокую стабильность частиц металла. Однако для реализации процесса углекислотной конверсии метана в промышленности необходимо и дальше проводить поиск новых способов удешевления и упрощения синтеза катализаторов и вариантов проведения процесса углекислотной конверсии метана.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия сырья. Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Журнал прикладной химии», в остальном авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Крючков Михаил Дмитриевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-9931-2867>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Максимов Антон Львович, чл.-корр., д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Новицкий Э. Г., Баженов С. Д., Волков А. В. Оптимизация методов очистки газовых смесей от диоксида углерода (обзор) // Нефтехимия. 2021. V. 61. № 3. P. 291–310.
<https://doi.org/10.31857/S0028242121030011>
[Novitskii E. G., Bazhenov S. D., Volkov A. V. Optimization of methods for purification of gas

- mixtures to remove carbon dioxide (a review) // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 4. P. 407–423.
<https://doi.org/10.1134/S096554412105011X>.
- [2] Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Кардашев С. В., Наранов Е. Р., Бугаев А. Л., Солдатов А. В., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Превращения диоксида углерода в условиях гомогенного катализа (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 1. С. 3–48.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122010014>
[Gorbunov D. N., Nenasheva M. V., Terenina M. V., Kardasheva Y. S., Kardashev S. V., Karakhanov E. A., Naranov E. R., Maximov A. L., Bugaev A. L., Soldatov A. V. Transformations of carbon dioxide under homogeneous catalysis conditions (a review) // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 1. P. 1–39.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122010054>.
- [3] Кузнецов Н. Ю., Максимов А. Л., Белецкая И. П. Новая технологическая парадигма применения CO₂ как C1-синтона в органической химии: I. Синтез гидроксibenзойных кислот, метанола и муравьиной кислоты // *Журн. орг. химии*. 2022. Т. 58. № 12. С. 1267–1301.
<https://doi.org/10.31857/S0514749222120011>
- [4] Дементьев К. И., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Куликова М. В., Магомедова М. В., Максимов А. Л., Лядов А. С., Старожицкая А. В., Чудакова М. В. Перспективные направления переработки диоксида углерода с использованием гетерогенных катализаторов (обзор) // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 289–327.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030017>
[Dement'ev K. I., Dementeva O. S., Ivantsov M. I., Kulikova M. V., Magomedova M. V., Maximov A. L., Lyadov A. S., Starozhitskaya A. V., Chudakova M. V. Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 3. P. 445–474.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>.
- [5] Xin Q., Maximov A. L., Liu B. Y., Wang W., Guo H. Y., Xiao L. F., Wu W. A Highly selective Cr₂O₃/nano-ZSM-5 bifunctional catalysts for CO₂ hydrogenation to aromatics // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 2. P. 296–307. <https://doi.org/10.1134/S1070427222020100/FIGURES/6>
- [6] Локтев А. С., Мухин И. Е., Быков М. А., Садовников А. А., Осипов А. К., Дедов А. Г. Новые эффективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 3. С. 387–407.
<https://doi.org/10.31857/S0028242122030078>
[Loktev A. S., Sadovnikov A. A., Osipov A. K., Dedov A. G., Mukhin I. E., Bykov M. A. Novel high-performance catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 5. P. 526–543.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122020207>.
- [7] Недоливко В. В., Засыпалов Г. О., Вутолкина А. В., Гушин П. А., Винокуров В. А., Куликов Л. А., Егазарьянц С. В., Караханов Э. А., Максимов А. Л., Глотов А. П. Углекислотная конверсия метана (обзор) // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 6. С. 763–787.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820060018>
[Nedolivko V. V., Zasypalov G. O., Vutolkina A. V., Gushchin P. A., Vinokurov V. A., Egazar'yants S. V., Glotov A. P., Kulikov L. A., Karakhanov E. A., Maksimov A. L. Carbon dioxide reforming of methane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 6. P. 765–787.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220060014>.
- [8] 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. Chem.* 2023. V. 63. P. 317–326.
<https://doi.org/10.1134/S0965544123010048>.
- [9] Aramouni N. A. K., Touma J. G., Tarboush B. A., Zeaiter J., Ahmad M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 82. N 3. P. 2570–2585.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- [10] Rostrup-Nielsen J. R. New aspects of syngas production and use // *Catal. Today*. 2000. V. 63. N 2–4. P. 159–164.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00455-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00455-7)
- [11] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: A challenge for the 21st century // *Catal. Today*. 2000. V. 63. N 2–4. P. 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
- [12] Nikoo M. K., Amin N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 3. P. 678–691.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>
- [13] Wang S., Lu G. Q., Millar G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art // *Energy and Fuels*. 1996. V. 10. N 4. P. 896–904.
<https://doi.org/10.1021/ef950227t>
- [14] Geerlings J. J. C., Zonneville M. C., de Groot C. P. M. Studies of the Fischer-Tropsch reaction on Co(0001) // *Surf. Sci.* 1991. V. 241. N 3. P. 302–314.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90090-F](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90090-F)
- [15] Zhang J., Wang H., Dalai A. K. Kinetic studies of carbon dioxide reforming of methane over Ni–Co/Al–Mg–O bimetallic catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N 2. P. 677–684.
<https://doi.org/10.1021/ie801078p>

- [16] Liu K., Song C., Subramani V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, 2009. P. 1–533.
- [17] Olsbye U., Wurzel T., Mleczko L. Kinetic and reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. V. 36. N 12. P. 5180–5188. <https://doi.org/10.1021/ie9702461>
- [18] Bradford M. C. J., Vannice M. A. CO₂ reforming of CH₄ // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1999. V. 41. N 1. P. 1–42. <https://doi.org/10.1081/CR-100101948>
- [19] Wittich K., Krämer M., Bottke N., Schunk S. A. Catalytic dry reforming of methane: Insights from model systems // *ChemCatChem*. 2020. V. 12. N 8. P. 2130–2147. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
- [20] Крюков О. В. Углекислотная конверсия метана в синтез-газ // *Рос. хим. журн.* 2000. Т. 46. № 1. С. 19–33.
- [21] Merkouri L.-P., le Saché E., Pastor-Pérez L., Duyar M. S., Ramirez Reina T. Versatile Ni–Ru catalysts for gas phase CO₂ conversion: Bringing closer dry reforming, reverse water gas shift and methanation to enable end-products flexibility // *Fuel*. 2022. V. 315. P. 123097. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123097>
- [22] Seo H. Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO₂) reforming of methane // *Catalysts*. 2018. V. 8. N 3. P. 110. <https://doi.org/10.3390/catal8030110>
- [23] Wang Z., Cao X. M., Zhu J., Hu P. Activity and coke formation of nickel and nickel carbide in dry reforming: A deactivation scheme from density functional theory // *J. Catal.* 2014. V. 311. P. 469–480. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.12.015>
- [24] Bartholomew C. H. Carbon deposition in steam reforming and methanation // *Catal. Rev.* 1982. V. 24. N 1. P. 67–112. <https://doi.org/10.1080/03602458208079650>
- [25] Zhang Z. L., Verykios X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts // *Catal. Today*. 1994. V. 21. N 2–3. P. 589–595. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80183-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80183-5)
- [26] Wei J., Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH₄ with CO₂ or H₂O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts // *J. Catal.* 2004. V. 224. N 2. P. 370–383. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.02.032>
- [27] Wang H. Y., Au C. T. CH₄/CD₄ isotope effects in the carbon dioxide reforming of methane to syngas over SiO₂-supported nickel catalysts // *Catal. Lett.* 1996. V. 38. N 1–2. P. 77–79. <https://doi.org/10.1007/BF00806903>
- [28] Kathiraser Y., Oemar U., Saw E. T., Li Z., Kawi S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 278. P. 62–78. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.143>
- [29] Solymosi F. The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces // *J. Mol. Catal.* 1991. V. 65. N 3. P. 337–358. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)85070-I](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)85070-I)
- [30] Freund H. J., Messmer R. P. On the bonding and reactivity of CO₂ on metal surfaces // *Surf. Sci.* 1986. V. 172. N 1. P. 1–30. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(86\)90580-7](https://doi.org/10.1016/0039-6028(86)90580-7)
- [31] Ferreira-Aparicio P., Rodríguez-Ramos I., Anderson J. A., Guerrero-Ruiz A. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 202. N 2. P. 183–196. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00525-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1)
- [32] Pan Y., Xiang, Liu C., Jun, Wiltowski T. S., Ge Q. CO₂ adsorption and activation over γ -Al₂O₃-supported transition metal dimers: A density functional study // *Catal. Today*. 2009. V. 147. N 2. P. 68–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.05.005>
- [33] Bian Z., Das S., Wai M. H., Hongmanorom P., Kawi S. A review on bimetallic nickel-based catalysts for CO₂ reforming of methane // *ChemPhysChem*. 2017. V. 18. N 22. P. 3117–3134. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700529>
- [34] Abild-Pedersen F., Nørskov J. K., Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J., Helveg S. Mechanisms for catalytic carbon nanofiber growth studied by ab initio density functional theory calculations // *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* 2006. V. 73. N 11. P. 115419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115419>
- [35] Xu J., Saeys M. Improving the coking resistance of Ni-based catalysts by promotion with subsurface boron // *J. Catal.* 2006. V. 242. N 1. P. 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.05.029>
- [36] Wolf E. E., Alfani F. Catalysts deactivation by coking // *Catal. Rev.* 1982. V. 24. N 3. P. 329–371. <https://doi.org/10.1080/03602458208079657>
- [37] Trimm D. L. The formation and removal of coke from nickel catalyst // *Catal. Rev.* 1977. V. 16. N 1. P. 155–189. <https://doi.org/10.1080/03602457708079636>
- [38] Armor J. N., Martenak D. J. Studying carbon formation at elevated pressure // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 206. N 2. P. 231–236. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00608-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00608-6)
- [39] Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // *Catalysts*. 2015. V. 5. N 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- [40] Gucci L., Stefler G., Geszti O., Sajó I., Pászti Z., Tompos A., Schay Z. Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 375. N 2. P. 236–246. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.040>
- [41] Bartholomew C. H. Mechanisms of catalyst deactivation // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 212. N 1–2. P. 17–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7)

- [42] Rostrup-Nielsen J. R. Production of synthesis gas // *Catal. Today*. 1993. V. 18. N 4. P. 305–324. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80059-A](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80059-A)
- [43] Rostrup-Nielsen J. R., Sehested J., Nørskov J. K. Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2002. V. 47. P. 65–139. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(02\)47006-X](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(02)47006-X)
- [44] Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P. L., Clausen B. S., Rostrup-Nielsen J. R., Abild-Pedersen F., Nørskov J. K. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth // *Nature*. 2004. V. 427. N 6973. P. 426–429. <https://doi.org/10.1038/nature02278>
- [45] Rostrup-Nielsen J., Trimm D. L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts // *J. Catal.* 1977. V. 48. N 1–3. P. 155–165. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90087-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90087-2)
- [46] Tang S., Ji L., Lin J., Zeng H. C., Tan K. L., Li K. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors // *J. Catal.* 2000. V. 194. N 2. P. 424–430. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2957>
- [47] Kim J. H., Suh D. J., Park T. J., Kim K. L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 197. N 2. P. 191–200. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00487-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00487-1)
- [48] Frusteri F., Spadaro L., Arena F., Chuvilin A. TEM evidence for factors affecting the genesis of carbon species on bare and K-promoted Ni/MgO catalysts during the dry reforming of methane // *Carbon N Y*. 2002. V. 40. N 7. P. 1063–1070. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00243-3](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00243-3)
- [49] Zhang J., Wang H., Dalai A. K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 339. N 2. P. 121–129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.027>
- [50] Gili A., Schlicker L., Bekheet M. F., Görke O., Penner S., Grünbacher M., Götsch T., Littlewood P., Marks T. J., Stair P. C., Schomäcker R., Doran A., Selve S., Simon U., Gurlo A. Surface carbon as a reactive intermediate in dry reforming of methane to syngas on a 5% Ni/MnO catalyst // *ACS Catal.* 2018. V. 8. N 9. P. 8739–8750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b01820>
- [51] Schulz L. A., Kahle L. C. S., Delgado K. H., Schunk S. A., Jentys A., Deutschmann O., Lercher J. A. On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 504. P. 599–607. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.002>
- [52] Pakhare D., Spivey J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. N 22. P. 7813–7837. <https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>
- [53] Ashcroft A. T., Cheetham A. K., Green M. L. H., Vernon P. D. F. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide // *Nature*. 1991. V. 352. N 6332. P. 225–226. <https://doi.org/10.1038/352225a0>
- [54] Djinović P., Batista J., Pintar A. Efficient catalytic abatement of greenhouse gases: Methane reforming with CO₂ using a novel and thermally stable Rh-CeO₂ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. N 3. P. 2699–2707. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.107>
- [55] Fidalgo B., Arenillas A., Menéndez J. A. Mixtures of carbon and Ni/Al₂O₃ as catalysts for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄ // *Fuel Processing Technol.* 2011. V. 92. N 8. P. 1531–1536. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.015>
- [56] Quincoces C. E., De Vargas S. P., Grange P., González M. G. Role of Mo in CO₂ reforming of CH₄ over Mo promoted Ni/Al₂O₃ catalysts // *Mater. Lett.* 2002. V. 56. N 5. P. 698–704. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)00598-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)00598-0)
- [57] Castro Luna A. E., Iriarte M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 343. N 1–2. P. 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.041>
- [58] Effendi A., Hellgardt K., Zhang Z. G., Yoshida T. Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO₂ in the reforming of CH₄-CO₂ using fixed- and fluidised-bed reactors // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. N 4. P. 203–207. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00034-7](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00034-7)
- [59] Jeong H., Kim K. I., Kim D., Song I. K. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2006. V. 246. N 1–2. P. 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.10.013>
- [60] Ruckenstein E., Hu Y. H. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ to syngas over Ni catalysts // *J. Catal.* 1996. V. 162. N 2. P. 230–238. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0280>
- [61] Bradford M. C. J., Vannice M. A. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄ // *Catal. Today*. 1999. V. 50. N 1. P. 87–96. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00465-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00465-9)
- [62] Cheng Z. X., Zhao X. G., Li J. L., Zhu Q. M. Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 2001. V. 205. N 1–2. P. 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00560-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00560-3)
- [63] Al-Fatesh A. S. A., Fakeeha A. H., Abasaheed A. E. Effects of promoters on methane dry reforming over Ni catalyst on a mixed (α -Al₂O₃ + TiO₂-P25) support // *Int. J. Phys. Sci.* 2011. V. 6. N 36. P. 8083–8092. <https://doi.org/10.5897/IJPS11.1572>
- [64] Amin M. H., Putla S., Hamid S. B. A., Bhargava S. K. Understanding the role of lanthanide promoters on the

- structure-activity of nanosized Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 492. P. 160–168.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.038>
- [65] Qiu Y., Chen J., Zhang J. Effect of CeO₂ and CaO promoters on ignition performance for partial oxidation of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalyst // *J. Natural Gas Chem.* 2007. V. 16. N 2. P. 148–154.
[https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(07\)60040-1](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(07)60040-1)
- [66] Liu D., Quek X. Y., Cheo W. N. E., Lau R., Borgna A., Yang Y. MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal-support interaction // *J. Catal.* 2009. V. 266. N 2. P. 380–390.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.07.004>
- [67] Takanabe K., Nagaoka K., Nariai K., Aika K. I. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane // *J. Catal.* 2005. V. 232. N 2. P. 268–275.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.011>
- [68] Abdulrasheed A., Jalil A. A., Gambo Y., Ibrahim M., Hambali H. U., Shahul Hamid M. Y. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 108. P. 175–193.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>
- [69] Rostrup-Nielsen J. R., Bak Hansen J. H. CO₂-reforming of methane over transition metals // *J. Catal.* 1993. V. 144. N 1. P. 38–49.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1312>
- [70] Hou Z., Chen P., Fang H., Zheng X., Yashima T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2006. V. 31. N 5. P. 555–561.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>
- [71] Erdöhelyi A., Cserényi J., Solymosi F. Activation of CH₄ and its reaction with CO₂ over supported Rh catalysts // *J. Catal.* 1993. V. 141. N 1. P. 287–299.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1136>
- [72] De Souza G., Marcilio N. R., Perez-Lopez O. W. Dry reforming of methane at moderate temperatures over modified Co–Al Co-precipitated catalysts // *Mater. Res.* 2014. V. 17. N 4. P. 1047–1055.
<https://doi.org/10.1590/1516-1439.269614>
- [73] Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 1998. V. 170. N 1. P. 177–187.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00048-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00048-9)
- [74] Solymosi F., Kutsán G., Erdöhelyi A. Catalytic reaction of CH₄ with CO₂ over alumina-supported Pt metals // *Catal. Lett.* 1991. V. 11. N 2. P. 149–156.
<https://doi.org/10.1007/BF00764080>
- [75] Ghelamallah M., Granger P. Supported-induced effect on the catalytic properties of Rh and Pt–Rh particles deposited on La₂O₃ and mixed α -Al₂O₃–La₂O₃ in the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 485. P. 172–180.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.021>
- [76] Rostrup-Nielsen J. R. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane // *J. Catal.* 1984. V. 85. N 1. P. 31–43.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90107-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90107-6)
- [77] Molenbroek A. M., Nørskov J. K., Clausen B. S. Structure and reactivity of Ni–Au nanoparticle catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. N 23. P. 5450–5458. <https://doi.org/10.1021/jp0043975>
- [78] Jiang Z., Liao X., Zhao Y. Comparative study of the dry reforming of methane on fluidised aerogel and xerogel Ni/Al₂O₃ catalysts // *Appl. Petrochem. Res.* 2013. V. 3. N 3–4. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1007/s13203-013-0035-9>
- [79] Tsyganok A. I., Inaba M., Tsunoda T., Hamakawa S., Suzuki K., Hayakawa T. Dry reforming of methane over supported noble metals: A novel approach to preparing catalysts // *Catal. Commun.* 2003. V. 4. N 9. P. 493–498.
[https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00130-4)
- [80] Cai W., Ye L., Zhang L., Ren Y., Yue B., Chen X., He H. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: The effect of anchoring // *Materials*. 2014. V. 7. N 3. P. 2340–2355.
<https://doi.org/10.3390/ma7032340>
- [81] Papadopoulou C., Matralis H., Verykios X. Utilization of biogas as a renewable carbon source: Dry reforming of methane. Springer, New York, 2012. P. 57–127.
- [82] Benrabaa R., Barama A., Boukhlof H., Guerrero-Caballero J., Rubbens A., Bordes-Richard E., Löfberg A., Vannier R. N. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. N 18. P. 12989–12996.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.030>
- [83] Tomishige K., Chen Y. G., Fujimoto K. Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel-magnesia solid solution catalysts // *J. Catal.* 1999. V. 181. N 1. P. 91–103.
<https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2286>
- [84] Tomishige K., Chen Y., Li X., Yokoyama K., Sone Y., Yamazaki O., Fujimoto K. Development of active and stable nickel-magnesia solid solution catalysts for CO₂ reforming of methane // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 114. P. 375–378.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80774-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80774-X)
- [85] Chen Y. G., Tomishige K., Fujimoto K. Promotion in activity and stability of nickel-magnesia solid solution catalyst by structural rearrangement via hydration for reforming of CH₄ with CO₂ // *Chem. Lett.* 1997. N 10. P. 999–1000. <https://doi.org/10.1246/cl.1997.999>

- [86] Hayakawa T., Suzuki S., Nakamura J., Uchijima T., Hamakawa S., Suzuki K., Shishido T., Takehira K. CO₂ reforming of CH₄ over Ni/perovskite catalysts prepared by solid phase crystallization method // *Appl. Catal. A: General*. 1999. V. 183. N 2. P. 273–285.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00071-X)
- [87] Hayakawa T., Harihara H., Andersen A. G., Suzuki K., Yasuda H., Tsunoda T., Hamakawa S., York A. P. E., Yoon Y. S., Shimizu M., Takehira K. Sustainable Ni/Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ catalyst prepared in situ for the partial oxidation of methane to synthesis gas // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 149. N 2. P. 391–410.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00274-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00274-8)
- [88] Provendier H., Petit C., Estournès C., Libs S., Kiennemann A. Stabilisation of active nickel catalysts in partial oxidation of methane to synthesis gas by iron addition // *Appl. Catal. A: General*. 1999. V. 180. N 1–2. P. 163–173.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00343-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00343-3)
- [89] Мазо Г. Н., Шляхтин О. А., Локтев А. С., Дедов А. Г. Катализаторы окисления метана на основе перовскитоподобных сложных оксидов кобальта и никеля // *Изв. АН. Сер. хим.* 2019. № 11. С. 1949–1953.
- [90] Дедов А. Г., Шляхтин О. А., Локтев А. С., Мазо Г. Н., Малышев С. А., Тюменова С. И., Баранчиков А. Е., Мусеев И. И. Новые катализаторы углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *ДАН*. 2017. Т. 477. № 4. С. 425–428.
<https://doi.org/10.7868/S0869565217340084>
- [91] Bradford M. C. J., Vannice M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity // *Appl. Catal. A: General*. 1996. V. 142. N 1. P. 73–96.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00065-8](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00065-8)
- [92] Mette K., Kühl S., Tarasov A., Willinger M. G., Kröhnert J., Wrabetz S., Trunschke A., Scherzer M., Girgsdies F., Düdder H., Kähler K., Ortega K. F., Muhler M., Schlögl R., Behrens M., Lunkenbein T. High-temperature stable Ni nanoparticles for the dry reforming of methane // *ACS Catal.* 2016. V. 6. N 10. P. 7238–7248.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01683>
- [93] Li X., Li D., Tian H., Zeng L., Zhao Z. J., Gong J. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles // *Appl. Catal. B*. 2017. V. 202. P. 683–694.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.071>
- [94] Bian Z., Suryawinata I. Y., Kawi S. Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni–Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane // *Appl. Catal. B*. 2016. V. 195. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.001>
- [95] San-José-Alonso D., Juan-Juan J., Illán-Gómez M. J., Román-Martínez M. C. Ni, Co and bimetallic Ni–Co catalysts for the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 371. N 1–2. P. 54–59.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.026>
- [96] Budiman A. W., Song S. H., Chang T. S., Shin C. H., Choi M. J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: A literature review of catalyst development // *Catal. Surveys Asia*. 2012. V. 16. N 4. P. 183–197.
<https://doi.org/10.1007/s10563-012-9143-2>
- [97] Ruckenstein E., Wang H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts // *J. Catal.* 2002. V. 205. N 2. P. 289–293.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3458>
- [98] Дедов А. Г., Локтев А. С., Мухин И. Е., Караваев А. А., Тюменова С. И., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Маслаков К. И., Быков М. А., Мусеев И. И. Кислородная и углекислотная конверсия метана в синтез-газ на новых катализаторах Ni–Co/MFI // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 2. С. 156–166.
<https://doi.org/10.7868/S0028242118020077>
- [99] Dedov A. G., Loktev A. S., Mukhin I. E., Karavaev A. A., Tyumenova S. I., Moiseev I. I., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Maslakov K. I., Bykov M. A. Synthesis gas production by partial oxidation of methane and dry reforming of methane in the presence of novel Ni–Co/MFI catalysts // *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 3. P. 203–213.
<https://doi.org/10.1134/S0965544118030052>
- [100] Theofanidis S. A., Galvita V. V., Poelman H., Marin G. B. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe–Ni catalyst: Role of Fe // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 5. P. 3028–3039.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00357>
- [101] Kim S. M., Abdala P. M., Margossian T., Hosseini D., Foppa L., Armutlulu A., van Beek W., Comas-Vives A., Copéret C., Müller C. Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. N 5. P. 1937–1949.
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b11487>
- [102] Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A. A., Allahyari S., Jafari M. F. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst // *Energy Convers Manag.* 2014. V. 84. P. 50–59.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.04.016>
- [103] Wu T., Zhang Q., Cai W., Zhang P., Song X., Sun Z., Gao L. Phyllosilicate evolved hierarchical Ni- and Cu–Ni/SiO₂ nanocomposites for methane dry reforming catalysis // *Appl. Catal. A: General*. 2015. V. 503. P. 94–102.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.07.012>
- [104] Bonura G., Cannilla C., Frusteri F. Ceria-gadolinia supported NiCu catalyst: A suitable system for dry reforming of biogas to feed a solid oxide fuel cell

- (SOFC) // *Appl. Catal. B*. 2012. V. 121–122. P. 135–147. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.028>
- [104] *Misture S. T., McDevitt K. M., Glass K. C., Edwards D. D., Howe J. Y., Rector K. D., He H., Vogel S. C.* Sulfur-resistant and regenerable Ni/Co spinel-based catalysts for methane dry reforming // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. N 9. P. 4565–4574. <https://doi.org/10.1039/c5cy00800j>
- [105] *Chen H. W., Wang C. Y., Yu C. H., Tseng L. T., Liao P. H.* Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts // *Catal. Today*. 2004. V. 97. N 2–3. SPEC. ISS. P. 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.067>
- [106] *Guczi L., Erdöhelyi A.* Catalysis for alternative energy generation. Springer, New York, 2011. P. 1–536. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>
- [107] *Khani Y., Shariatnia Z., Bahadoran F.* High catalytic activity and stability of ZnLaAlO₄ supported Ni, Pt and Ru nanocatalysts applied in the dry, steam and combined dry-steam reforming of methane // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 299. P. 353–366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.108>
- [108] *Arbag H., Yasyerli S., Yasyerli N., Dogu G.* Activity and stability enhancement of Ni–MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. N 6. P. 2296–2304. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.109>
- [109] *Jóźwiak W. K., Nowosielska M., Rynkowski J.* Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni–Rh catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2005. V. 280. N 2. P. 233–244. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.003>
- [110] *Chen Y. G., Tomishige K., Yokoyama K., Fujimoto K.* Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ // *Appl. Catal. A: General*. 1997. V. 165. N 1–2. P. 335–347. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00216-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00216-0)
- [111] *Nagaoka K., Jentys A., Lercher J. A.* Methane autothermal reforming with and without ethane over mono- and bimetal catalysts prepared from hydrotalcite precursors // *J. Catal.* 2005. V. 229. N 1. P. 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.006>
- [112] *Inui T., Saigo K., Fujii Y., Fujioka K.* Catalytic combustion of natural gas as the role of on-site heat supply in rapid catalytic CO₂–H₂O reforming of methane // *Catal. Today*. 1995. V. 26. N 3–4. P. 295–302. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00151-9](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00151-9)
- [113] *García-Diéguez M., Pieta I. S., Herrera M. C., Larrubia M. A., Alemany L. J.* Improved Pt–Ni nanocatalysts for dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 377. N 1–2. P. 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.038>
- [114] *Mu R., Fu Q., Liu H., Tan D., Zhai R., Bao X.* Reversible surface structural changes in Pt-based bimetallic nanoparticles during oxidation and reduction cycles // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. N 16. P. 7296–7301. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.086>
- [115] *Menning C. A., Chen J. G.* Regenerating Pt-3d-Pt model electrocatalysts through oxidation-reduction cycles monitored at atmospheric pressure // *J. Power. Sources*. 2010. V. 195. N 10. P. 3140–3144. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.109>
- [116] *Li L., Zhou L., Ould-Chikh S., Anjum D. H., Kanoun M. B., Scaranto J., Hedhili M. N., Khalid S., Laveille P. V., D'Souza L., Clo A., Basset J.-M.* Controlled surface segregation leads to efficient coke-resistant nickel/platinum bimetallic catalysts for the dry reforming of methane // *ChemCatChem*. 2015. V. 7. N 5. P. 819–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402965>
- [117] *Wu H., Pantaleo G., La Parola V., Venezia A. M., Collard X., Aprile C., Liotta L. F.* Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃–MO_x (M = Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects // *Appl. Catal. B*. 2014. V. 156–157. P. 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.018>
- [118] *Liu W., Li L., Lin S., Luo Y., Bao Z., Mao Y., Li K., Wu D., Peng H.* Confined Ni–In intermetallic alloy nanocatalyst with excellent coking resistance for methane dry reforming // *J. Energy Chem.* 2021. V. 65. P. 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.05.017>
- [119] *Horváth A., Beck A., Németh M., Sáfrán G., Roškarič M., Žerjav G., Pintar A.* Influence of 0.25% indium addition to Ni/CeO₂ catalysts for dry reforming of methane // *Catalysts*. 2024. V. 14. N 6. P. 383. <https://doi.org/10.3390/catal14060383>
- [120] *Horváth A., Németh M., Beck A., Sáfrán G., La Parola V., Liotta L. F., Žerjav G., Roškarič M., Pintar A.* Longevity increase of an impregnated Ni/CeO₂–Al₂O₃ dry reforming catalyst by indium // *Appl. Catal. A: General*. 2024. V. 669. P. 119495. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119495>
- [121] *Yu Y.-X., Wang G., Zhu Y.-A., Zhou X.-G.* Mechanistic and microkinetic insights into the stability and activity of Ni₃In catalyst for dry methane reforming // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 479. P. 146959. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146959>
- [122] *Liu X., Jiang F., Liu K., Zhao G., Liu J., Xu H.* NiGa nano-alloy for the dry reforming of methane: Influences of Ga alloying with Ni on the catalytic activity and stability // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 487. P. 150351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150351>

- [123] *Al-Fatesh A. S., Rajput Y. B., Bayazed M. O., Alrashed M. M., Abu-Dahrieh J. K., Elnour A. Y., Ibrahim A. A., Fakeeha A. H., Abasaeed A. E., Kumar R.* Impact of gallium loading and process conditions on H₂ production from dry reforming of methane over Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2024. V. 681. P. 119794. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119794>
- [124] *Elnour A. Y., Abasaeed A. E., Fakeeha A. H., Ibrahim A. A., Alreshaidan S. B., Al-Fatesh A. S.* Dry reforming of methane (DRM) over hydrotalcite-based Ni-Ga/(Mg, Al)O_x catalysts: Tailoring Ga content for improved stability // *Catalysts*. 2024. V. 14. N 10. P. 721. <https://doi.org/10.3390/catal14100721>
- [125] *Дедов А. Г., Локтев А. С., Мухин И. Е., Баранчиков А. Е., Иванов В. К., Быков М. А., Солодова Е. В., Моисеев И. И.* Влияние природы носителя на стабильность никелевых и никель-кобальтовых катализаторов кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 261–270. <https://doi.org/10.1134/S0028242119030043>
[*Dedov A. G., Loktev A. S., Mukhin I. E., Solodova E. V., Moiseev I. I., Baranchikov A. E., Ivanov V. K., Bykov M. A.* Effect of the support nature on stability of nickel and nickel-cobalt catalysts for partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 4. P. 385–393. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040042>]
- [126] *El Hassan N., Kaydouh M. N., Geagea H., El Zein H., Jabbour K., Casale S., El Zakhem H., Massiani P.* Low temperature dry reforming of methane on rhodium and cobalt based catalysts: Active phase stabilization by confinement in mesoporous SBA-15 // *Appl. Catal. A: General*. 2016. V. 520. P. 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.014>
- [127] *Zhang M., Ji S., Hu L., Yin F., Li C., Liu H.* Structural characterization of highly stable Ni/SBA-15 catalyst and its catalytic performance for methane reforming with CO₂ // *Chin. J. Catal.* 2006. V. 27. N 9. P. 777–781. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(06\)60043-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(06)60043-0)
- [128] *Liu D., Quek X. Y., Wah H. H. A., Zeng G., Li Y., Yang Y.* Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts // *Catal. Today*. 2009. V. 148. N 3–4. P. 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.014>
- [129] *Amin M. H., Tardio J., Bhargava S. K.* A comparison study on methane dry reforming with carbon dioxide over Ni catalysts supported on mesoporous SBA-15, MCM-41, KIT-6 and Al₂O₃ // *Chemeca*. 2013. P. 1–6.
- [130] *Imelik B., Vedrine J. C.* Catalyst characterization: Physical techniques for solid materials. New York: Springer, 1994. P. 694.
- [131] *Hu Y. H., Ruckenstein E.* Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming // *Advances in Catalysis*. 2004. V. 48. P. 297–345. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(04\)48004-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(04)48004-3)
- [132] *Ruckenstein E.* Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 2002. V. 44. N 3. P. 423–453. <https://doi.org/10.1081/CR-120005742>
- [133] *Hu Y. H., Ruckenstein E.* An optimum NiO content in the CO₂ reforming of CH₄ with NiO/MgO solid solution catalysts // *Catal. Lett.* 1996. V. 36. N 3–4. P. 145–149. <https://doi.org/10.1007/BF00807611>
- [134] *Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X.* Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels // *Appl. Catal. A: General*. 2004. V. 273. N 1–2. P. 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.06.014>
- [135] *Wang H. Y., Ruckenstein E.* Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support // *Appl. Catal. A: General*. 2000. V. 204. N 1. P. 143–152. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)
- [136] *Bernal S., Calvino J. J., Cauqui M. A., Gatica J. M., López Cartes C., Pérez Omil J. A., Pintado J. M.* Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal-support interaction effect // *Catal. Today*. 2003. V. 77. N 4. P. 385–406. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00382-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00382-6)
- [137] *Heo I., Yoon D. Y., Cho B. K., Nam I. S., Choung J. W., Yoo S.* Activity and thermal stability of Rh-based catalytic system for an advanced modern TWC // *Appl. Catal. B*. 2012. V. 121–122. P. 75–87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.032>
- [138] *Rafieenezhad R., Izadbakhsh A., Sanati A. M.* Effects of Ti and Al incorporation on the performance of FSM-16 supported nickel catalyst in dry reforming of methane // *J. Porous Mater.* 2021. V. 28. N 6. P. 1749–1763. <https://doi.org/10.1007/s10934-021-01111-2>
- [139] *Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T.* Suppression of carbon deposition in CO₂-reforming of methane on metal sulfide catalysts // *Catal. Lett.* 1995. V. 35. N 1–2. P. 39–43. <https://doi.org/10.1007/BF00807002>
- [140] *Zhang Z., Verykios X. E.* A stable and active nickel-based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995. N 1. P. 71–72. <https://doi.org/10.1039/C39950000071>
- [141] *Nagaoka K., Okamura M., Aika K. I.* Titania supported ruthenium as a coking-resistant catalyst for high pressure dry reforming of methane // *Catal. Commun.* 2001. V. 2. N 8. P. 255–260. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(01\)00043-7](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(01)00043-7)

- [142] Gadalla A. M., Bower B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂ // *Chem. Eng. Sci.* 1988. V. 43. N 11. P. 3049–3062. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80058-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80058-7)
- [143] Horiuchi T., Sakuma K., Fukui T., Kubo Y., Osaki T., Mori T. Suppression of carbon deposition in the CO₂-reforming of CH₄ by adding basic metal oxides to a Ni/Al₂O₃ catalyst // *Appl. Catal. A: General*. 1996. V. 144. N 1–2. P. 111–120. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(96\)00100-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00100-7)
- [144] Lanre M. S., Abasaeed A. E., Fakeeha A. H., Ibrahim A. A., Alquraini A. A., AlReshaidan S. B., Al-Fatesh A. S. Modification of CeNi_{0.9}Zr_{0.1}O₃ perovskite catalyst by partially substituting yttrium with zirconia in dry reforming of methane // *Materials*. 2022. V. 15. N 10. P. 3564. <https://doi.org/10.3390/ma15103564>
- [145] T. Cao A. N., Nguyen H. H., T. Pham T.-P., Pham L. K. H., Ha Le Phuong D., Nguyen N. A., N. Vo D.-V., Pham P. T. H. Insight into the role of material basicity in the coke formation and performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for the simulated-biogas dry reforming // *J. Energy Institute*. 2023. V. 108. P. 101252. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2023.101252>
- [146] Kambolis A., Matralis H., Trovarelli A., Papadopoulou C. Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts for the dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: General*. 2010. V. 377. N 1–2. P. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.01.013>
- [147] Aneghi E., de Leitenburg C., Dolcetti G., Trovarelli A. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO₂ and CeO₂-ZrO₂ // *Catal. Today*. 2006. V. 114. N 1. P. 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.008>
- [148] Liu Z., Grinter D. C., Lustemberg P. G., Nguyen-Phan T.-D., Zhou Y., Luo S., Waluyo I., Crumlin E. J., Stacchiola D. J., Zhou J., Carrasco J., Busnengo H. F., Ganduglia-Pirovano M. V., Senanayake S. D., Rodriguez J. A. Dry reforming of methane on a highly-active Ni-CeO₂ catalyst: Effects of metal-support interactions on C-H bond breaking // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2016. V. 55. N 26. P. 7455–7459. <https://doi.org/10.1002/anie.201602489>
- [149] Rashid M. U., Wan Daud W. M. A., Mohidem N. A., Mohamad M. B., Akhtar J., Azam M., Miran W. Methane dry reforming with CO₂ over ceria supported Ni catalyst prepared by reverse microemulsion synthesis // *Fuel*. 2022. V. 317. P. 123433. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123433>
- [150] Kim C., Hong E., Shin C.-H. Improvement of methane combustion activity for Pd/ZrO₂ catalyst by simple reduction/reoxidation treatment // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 10. P. 838. <https://doi.org/10.3390/catal9100838>
- [151] Luisetto I., Tuti S., Romano C., Boaro M., Di Bartolomeo E. Dry reforming of methane over Ni supported on doped CeO₂: New insight on the role of dopants for CO₂ activation // *J. CO₂ Utilization*. 2019. V. 30. P. 63–78. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.01.006>
- [152] Kuznetsova T. G., Sadykov V. A. Specific features of the defect structure of metastable nanodisperse ceria, zirconia, and related materials // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 6. P. 840–858. <https://doi.org/10.1134/S0023158408060098>
- [153] Montoya J. A., Romero-Pascual E., Gimon C., Del Angel P., Monzón A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel // *Catal. Today*. 2000. V. 63. N 1. P. 71–85. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00447-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00447-8)
- [154] Terribile D., Trovarelli A., De Leitenburg C., Primavera A., Dolcetti G. Catalytic combustion of hydrocarbons with Mn and Cu-doped ceria-zirconia solid solutions // *Catal. Today*. 1999. V. 47. N 1–4. P. 133–140. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00292-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00292-2)
- [155] Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Huerta M. V. M., Fierro J. L. G. The effect of CeO₂ on the surface and catalytic properties of Pt/CeO₂-ZrO₂ catalysts for methane dry reforming // *Appl. Catal. B*. 2009. V. 89. N 1–2. P. 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.11.035>
- [156] Chen J., Wu Q., Zhang J., Zhang J. Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming // *Fuel*. 2008. V. 87. N 13–14. P. 2901–2907. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.015>
- [157] Kumar P., Sun Y., Idem R. O. Nickel-based ceria, zirconia, and ceria-zirconia catalytic systems for low-temperature carbon dioxide reforming of methane // *Energy Fuels*. 2007. V. 21. N 6. P. 3113–3123. <https://doi.org/10.1021/ef7002409>
- [158] Roh H. S., Potdar H. S., Jun K. W., Kim J. W., Oh Y. S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO₂ catalysts // *Appl. Catal. A: General*. 2004. V. 276. N 1–2. P. 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.009>
- [159] Wolf E. E., Alfani F. Catalysts deactivation by coking // *Catal. Rev.* 1982. V. 24. N 3. P. 329–371. <https://doi.org/10.1080/03602458208079657>
- [160] Ay H., Üner D. Dry reforming of methane over CeO₂ supported Ni, Co and Ni-Co catalysts // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 179. P. 128–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.013>
- [161] Verykios X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. N 10. P. 1045–1063. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(02\)00215-X](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00215-X)
- [162] Tsipouriari V. A., Verykios X. E. Carbon and oxygen reaction pathways of CO₂ reforming of methane over

- Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts studied by isotopic tracing techniques // J. Catal. 1999. V. 187. N 1. P. 85–94. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2565>
- [163] Zhang Z., Verykios X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 138. N 1. P. 109–133. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(95\)00238-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(95)00238-3)
- [164] Gronchi P., Centola P., Del Rosso R. Dry reforming of CH₄ with Ni and Rh metal catalysts supported on SiO₂ and La₂O₃ // Appl. Catal. A: General. 1997. V. 152. N 1. P. 83–92. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00358-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00358-4)
-