***1 ,2Досумов К., 2Ергазиева Г.Е., 2Мироненко А.В.***

*1- Центр физико-химических методов исследования и анализа, КазНУ*

*им. Аль Фараби*

*2 - Институт проблем горения*

**РАЦИОНАЛЬНЫЕ пути переработки метана в синтез-газ**

**Абстракт**

В обзоре рассмотрено современное состояние проблемы использования катализаторов в переработке метана в синтез газ. Анализ литературы показывает, что для получения синтез-газа из природного газа - метана, эффективнее использовать в качестве окислителя кислород по сравнению с паровым и сухим риформингом. Результаты свидетельствует о перспективности применения никелевых катализаторов в парциальном окислении метана кислородом. Модифицируя никелевый катализатор можно целенаправленно менять его состав для повышения каталитической активности и стабильности к зауглерожеванию. Исследования необходимо проводить также в направлении повышения выхода синтез-газа путем создания более селективных катализаторов углекислотной  конверсии  метана для утилизации парниковых газов. До сих пор кардинально не решены  вопросы закоксовывания катализаторов. В этом плане большой интерес представляют разработки   катализаторов три риформинга метана (СН4 + О2 + СО2 + Н2О),  устойчивые к высоким температурам и углеотложению, дешевые, не содержащие драгоценные металлы, которые открывают большие перспективы для переработки легких углеводородов с получением ценных товарных продуктов.

***Введение***

В течение ближайших десятилетий в мире сложится ситуация, когда половина существующих запасов нефти будет израсходована и ожидаемая добыча вступит в противоречие с растущим спросом на нефть. Столкновение этих тенденций может привести к дефициту нефти и станет мощной предпосылкой к переходу на альтернативные источники энергии [1-3]. Согласно многочисленным прогнозам российских и зарубежных аналитиков, в ближайшие 10-20 лет ситуация существенно изменится в пользу приоритетного спроса на газ. В основе этого процесса лежат природные, экономические и политические факторы, которые в комплексе предопределяют неизбежность изменения структуры мирового энергобаланса в пользу роста в нем доли газа. Поэтому широкое использование газа в областях, ориентированных на потребление нефтепродуктов, становится важной программой мировой экономики, что, несомненно, важно и для Казахстана.

Новые каталитические процессы превращения легких углеводородов являются экономически рентабельным и высокоэффективным производством благодаря их более низкой стоимости. В Казахстане нет производственных мощностей по производству этилена, пропилена, метанола, водорода и других продуктов, потребность которых удовлетворяется за счет импорта, ежегодно составляющего, по экспертным оценкам, более 2 млрд. US. Поэтому важной задачей является интенсивное развитие промышленной переработки алканов, запасы которых значительно превышают запасы нефти. Использование катализаторов в настоящее время определяет лидерство инновационных решений для производства нефтехимических продуктов. В этой связи разработка научных основ и технологий приготовления новых катализаторов, обладающих уникальными физико-химическими и каталитическими свойствами, которые открывают большие перспективы для переработки легких углеводородов с получением ценных товарных продуктов, является актуальной.

***Состав природного газа и его применение***

Природный метановый газ в месторождениях всегда содержит примеси других газов. Из горючих газов часто присутствуют тяжелые углеводороды, иногда в небольших количествах содержится водород и еще реже – окись углерода (СО). В состав некоторых газов входит сероводород (H2S). Из негорючих газов всегда в различных концентрациях присутствуют азот (N2), аргон (Ar), углекислый газ (CO2). В очень небольших количествах встречаются гелий и некоторые другие инертные газ: неон (Ne), криптон (Kr), ксенон (Xe). В составе любых природных газов всегда есть пары воды. Среди тяжелых газообразных углеводородов в составе природного газа преобладают алканы СnH2n+2. Из них основную долю составляют этан (C2H6) и пропан (C3H8), в меньших количествах присутствуют бутан (C4H10), пентан (C5H12), гексан (C6H14), гептан (C7H16) и более тяжелые углеводороды гомологического ряда метана [4].

Из всех углеводородов метанового ряда метан химически самый устойчивый. Поэтому в условиях осадочных пород, где метан образует газовые залежи, он может сохраняться десятки и сотни миллионов лет. Современные оценки резервов природного газа очень неопределенны и часто пересматриваются как в сторону увеличения, так и уменьшения. В среднем они оцениваются примерно в 145 трлн м3. И это обеспечивает современный объем потребления газа в мире на 150 лет. Около ста стран располагают запасами газа, позволяющими вести их коммерческую эксплуатацию. Россия является страной, наиболее обеспеченной ресурсами природного газа. На территорию стран СНГ приходится около 40% всех мировых запасов, на значительном удалении (14%) следует Иран, доля США составляет 6-7%, Западной Европы 5-6% [5]. Казахстан занимает двадцать второе место в мире по разведанным запасам природного газа, составляет 2,4 трлн.м3. В Казахстане имеются большие запасы концентрированного метана в газовых месторождениях Кумколь, Карачаганак, Кызылой, Жанажол, а также в составе природных и попутных газов нефти. Большое количество СН4 выбрасывается в воздух при разработке и эксплуатации угольных месторождений Караганды [6, 7]. При нынешних темпах потребления обеспеченность разведанными запасами природного газа в Казахстане достигает 75 лет.

В настоящее время природный газ используется в основном в энергетических целях: тепловые электростанции на природном газе наиболее экологически чистые, пропан-бутановая фракция применяется в качестве бытового топлива, а также, как горючее для автотранспорта. В небольших количествах метан используют в металлургической промышленности в качестве восстановителя. Однако степень химической переработки природного газа в ценные продукты остается на низком уровне, а значительная часть попутного нефтяного газа сжигается в факелах, что приводит к невосполнимой потере ценного сырья и порождает сложные экологические проблемы в регионах добычи. Столь расточительное отношение к ископаемым источникам сырья недопустимо и требует незамедлительного создания новых технологий переработки легкого углеводородного сырья [8].

Из природного газа с использованием катализаторов (каталитический метод) можно получить промышленно важные продукты, синтез-газ, Н2 олефины, спирты и т.д. Синтез-газ – один из мостиков, связывающих химию метана и химию нефти [9, 10].

В среднесрочной перспективе доступность природного газа в сравнении с нефтяными ресурсами стимулировала развитие технологий переработки этого сырья в ценные продукты [11]. Энергетическая и химическая ценность природного газа определяется содержанием в нём углеводородов. Если в качестве энергетического ресурса природный газ уже получил широкое распространение и его доля в мировом энергобалансе сравнялась с долей нефти, то его роль в производстве химических продуктов значительно скромнее. Практически все реализованные в промышленном масштабе пути превращения метана в химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком процессе его предварительного превращения в синтез-газ [12, 13]. Поэтому большой интерес представляют разработки путей прямого превращения метана в полезные химические продукты. Нахождение путей активации СН4 и вовлечения его в новые химические реакции для целенаправленного получения водородсодержащих смесей и полупродуктов органического синтеза является важной задачей для создания активных катализаторов органического катализа.

***Современные процессы получения химических продуктов из метана***

Из природного газа прямым путем можно синтезировать всю гамму продуктов, производимых пока из нефти [14, 15] (рис. 1). Стоимость таких веществ как синтез-газ, Н2, этилен, формальдегид, бензол в 10–100 раз выше исходного газа. Они являются базовым сырьем для синтеза метанола, полиэтилена, спиртов, кислот, жидкого моторного топлива и сотен других соединений, необходимых для развития химической промышленности [16].

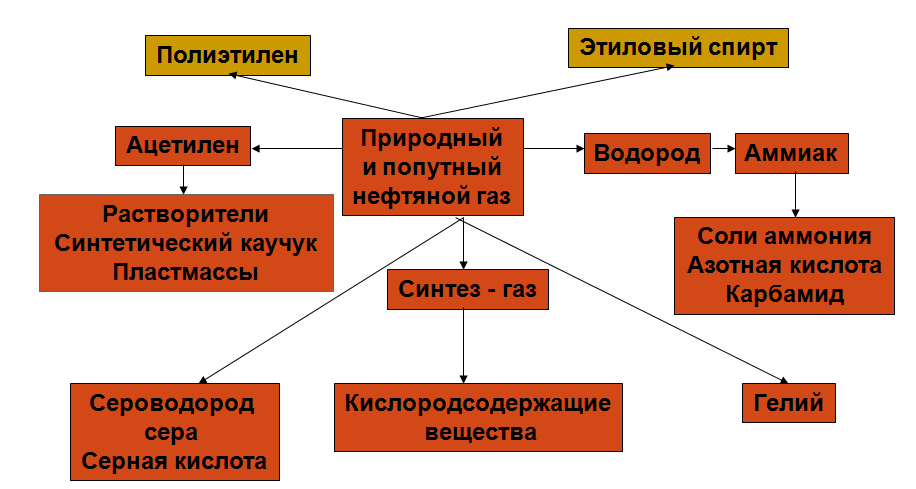


Рисунок 1 - Важнейшие продукты, получаемые из природного газа и попутного нефтяного газа [16]

Поиск путей эффективного превращения метана в химические продукты в течение более 50 лет является одним из основных целей исследований, прежде всего в области катализа. Можно выделить два главных направления переработки метана: прямую конверсию в продукты и непрямую, в основном через предварительное получение синтез-газа [17].

Однако, до сих пор экономические преимущества ни одного из таких методов не были показаны, и в настоящее время синтез-газ является основным первичным продуктом конверсии метана, на основе которого осуществляется синтез целевых продуктов (метанола, синтетического бензина, дизельного топлива, диметилового эфира и т.д.).

Конверсия метана в синтез-газ может протекать по следующим реакциям [18]:

– паровая конверсия:

СН4 +Н2О = СО + 3Н2, ΔН = +226 кДж/моль; (1)

– парциальное окисление метана кислородом:

2СН4 + О2 = СО + 2Н2, ΔН = – 44 кДж/моль. (2)

– углекислотная конверсия метана (сухой риформинг):

СН4 + СО2 = 2СО + 2Н2, ΔН = +261 кДж/моль; (3)

Реакции (1) и (3) сильно эндотермические (протекают с поглощением тепла), реакция (2) слабо экзотермическая. В реакции (1) получается синтез газ состава Н2 : СО = 3:1, в реакции (2) – 2:1 и в реакции (3) – 1:1. Используют также различные комбинации реакций (1), (2) и (3). Новым направлением применения реакций конверсии (1) – (3) является совмещение этих реакций, в особенности эндотермических процессов (1) и (3), с каталитическим и термическим горением.

Рассмотрение основных характеристик трех реакций получения синтез-газа: паровой (1), кислородной (2) и углекислотной (3) конверсий метана показывает их близкое сходство, несмотря на различие термодинамических характеристик (реакции (1) и (3) – эндотермические, а реакция (2) – экзотермическая). Во всех трех реакциях лучшими катализаторами являются никельсодержащие катализаторы. Температуры начала и скорости реакции всех трех процессов имеют одно значение для одинаковых катализаторов: для Ni/MgO – около 5800С. Это говорит о сходстве механизмов реакций. Стационарная температура реакции различается: наиболее высокая температура – в углекислотной конверсии (3), средняя – в паровой конверсии (1) и низшая – в парциальном окислении метана (2). Стабильность катализатора определяется его склонностью к закоксовыванию.

В [19] приведена сравнительная экономическая оценка вышеназванных технологий по следующим показателям: 1) состав смеси; 2) потребление энергии; 3) рекуперация энергии; 4) капитальные затраты; 5) эксплуатационные характеристики. По эксплуатационным расходам процессы располагаются в следующей последовательности: паровая конверсия > гомогенное окисление > автотермическая конверсия > углекислотная конверсия > комбинированная конверсия > парциальное окисление.

Таким образом, по совокупности параметров наиболее экономична кислородная каталитическая конверсия метана, однако, это зависит от конкретных технологий проведения процесса.

***Паровая конверсия метана***

Паровая конверсия метана является в настоящее время главным и почти единственным химическим процессом переработки метана [20-22]. Широкое промышленное внедрение началось с 1962 г, когда был осуществлен переход с угля, как основного сырья химической промышленности, на природный газ и получение водорода методом конверсии водяного газа сменилось паровой конверсией метана.

СН4 +Н2О = СО + 3Н2, ΔН = +226 кДж/моль; (4)

Сначала использовали давление немного выше атмосферного, а в начале промышленного применения оно было поднято до 0,4-1,0 Мпа.

Активными катализаторами паровой конверсии метана являются металлы VIII группы. Ряд их активностей: Rh, Ru>Ni>Ir>Pd, Pt>Co, Fe [23, 24]. Наиболее активен Rh, число оборотов (каталитическая активность) на котором в 13 раз больше, чем на Ni, затем следует Ru. Железо и кобальт в условиях паровой конверсии окисляются и дезактивируются, а катализаторы из благородных металлов имеют высокую цену, поэтому единственным промышленным катализатором паровой конверсии метана является никель, нанесенный на различные носители. В 1998-2002 г.г. в лаборатории Халдора Топсе были исследованы золото-модифицированные никелевые катализаторы для процесса паровой конверсии метана [25].

Паровая конверсия является основным промышленным процессом получения синтез-газа и водорода из метана на никельсодержащих катализаторах. Также в качестве катализатора применяется оксид никеля, который менее подвержен закоксовыванию. Однако к недостаткам данного способа относят высокое соотношение Н2:СО в полученной смеси, зауглероживание катализатора, а также высокую металло- и энергоемкость процесса.

***Углекислотная конверсия метана***

Углекислотная конверсия метана (УКМ) или сухой риформинг метана в синтез газ – одна из важнейших химических реакций, пригодная для промышленного получения водорода, диметилового эфира (топливо в дизельных двигателях, которое резко снижает вредные выхлопы) и других технически ценных продуктов.

СН4 + СО2 = 2СО + 2Н2, ΔН = +261 кДж/моль; (5) – основная реакция УКМ,

Углекислотная конверсия метана (5) сопровождается побочными реакциями (6-7) [26]:

СО2 + Н2 = СО + Н2О (6) – реакция, обратная реакции водяного пара,

СН4 = С + 2Н2 (7) – диссоциация метана,

2СО = СО2 + С (8) – реакция Будуара

Углекислотная конверсия метана (УКМ) решает вопрос утилизации в синтез-газ одновременно двух парниковых газов - метана и диоксида углерода [27, 28]. Применение УКМ также оправданно в тех случаях, когда необходимо перерабатывать природный газ, содержащий углекислый газ. Такой низкосортный природный газ требует разделения для приведения его к товарному состоянию, в то же время углекислый газ, являющийся в данном случае загрязнителем, можно использовать как реагент для конверсии природного газа.

Углекислотная конверсия метана приводит к получению синтез-газа (Н2/СО) состава 1:1. Газ такого состава нужен, например, для гидроформилирования, получения поликарбонатов или формальдегида. Используя комбинацию углекислотной конверсии метана с паровой или кислородной конверсией, можно получить смесь СО + Н2 любого состава. Изучение взаимодействия СН4 и СО2 интересно также с точки зрения вовлечения в практику такого неисчерпаемого источника сырья, как диоксид углерода, запасы которого в атмосфере составляют 7•1011т, и в литосфере (в виде карбонатов) – 5•1016т. В последнее время вопрос о необходимости сокращения промышленных выбросов СО2 поднимается в связи с возможным влиянием их на повышение температуры атмосферы [29].

Большой трудностью для промышленного использования реакции является зауглероживание металлических катализаторов. Фирма «Топсе» применяет в качестве сырья смесь СО2 + СН4 + Н2О для уменьшения отравления никелевых катализаторов и забивки трубок углем [30]. Там же разработан процесс, осуществленный в Техасе (США) в 1987 г. Часть пара в паровой конверсии метана была замещена на СО2 и соотношение СО : Н2 было уменьшено с 2,7 до 1,8. Процесс протекает при 915-945оС и 9 атм. В реагирующие газы добавляют пары серы, пассивирующие никелевый катализатор и предотвращающие образование углерода. Недостатком процесса является образование некоторого количества С2-углеводородов, от которых необходимо освобождаться.

В настоящее время в большинстве исследований в УКМ используют катализаторы на основе Ni, Co и др. Известно, что эти катализаторы неустойчивы к закоксовыванию и воздействию каталитических ядов, таких как сера. Металлы платиновой группы в углекислотной конверсии метана более активны, чем Fe, Co, Ni и менее подвержены углеотложению из-за меньшей растворимости в них углерода [31].

Катализатор Ni/SiO2 проявляет значительно большую активность, чем оксиды CaO и Fe2O3. Температура 50%-ного превращения СО2 на Ni/SiO2 составляет 640оС, что близко к равновесию, а на оксидах – 900-1000оС [32]. Указанные оксиды быстрее покрываются углеродом, чем никель. На Ni/Al2O3 при 800оС конверсия смеси СО2 + СН4 составила 83,1%, на Со/Al2O3 - 74,2%, а на Fe/Al2O3 – всего 3,4%. На Ni/SiO2 скорость реакции примерно в 1,5 раза ниже, чем на Ni/Al2O3 [33]. В работе [34] был получен ряд активности: Ni/TiO2>Ni/MgO >Ni/Al2O3> Ni/SiO2 [35-39]. Кроме того авторы исследовали носители с высокой площадью поверхности, например, ZrO2 [40], ZrO2-MgO [41]. При нанесении Ni на носители с более основными свойствами: BaO, SrO, CaO, были получены менее активные катализаторы [42]. При содержании Ni в Al2O3 менее 13% катализатор был достаточно устойчив к отложению кокса. При высоком содержании Ni образуются угольные нити [43]. На никелевой фольге в условиях катализа образуется слой состава Ni0,08С, т.е. близкий к чистому углероду, на Ni/SiO2 слой имеет состав Ni0,06С.

В наших работах [44,45] оксиды переходных элементов (Co, Ni, Mg, Al и Cr) были нанесены на стеклоткань. Стеклоткани находят широкое применение в самых различных областях промышленности, машиностроения, строительства, космической области, авиастроения и т. д. в связи с их уникальными свойствами, к которым относится негорючесть, прочность, химическая стойкость, малый удельный вес, высокие диэлектрические характеристики и т. п. [46]. В монографии [47] в статье "Разработка наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья" представлена часть литературы по применению стеклотканей в химической промышленности в качестве носителей катализаторов и адсорбентов.

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани марки КТ-11-ТО, выдерживающей температуру 1200 оС. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [47, 48-50].

В таблице 1 представлены результаты по конверсии и выходам продуктов реакции углекислотной конверсии метана при различных составах и температурных условиях проведения экспериментов. Видно, что состав катализатора и объемная скорость (W) подачи реагентов оказывает сильное влияние на конверсию исходных реагентов и выходы продуктов реакции - водорода и монооксида углерода.

Таблица 1 - Результаты по конверсии и выходам продуктов реакции при различных составах и условиях проведения экспериментов

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состав, % | | | Условия | | Конверсия, % | | Выход , % | | Коксообразование, % |
| MgO | NiO | CoO | Т,оС | W, ч-1 | СН4 | СО2 | Н2 | СО | С |
| 0,5 | 0,5 | 1 | 844 | 10000 | 89,9 | 96,1 | 38,4 | 46,0 | -5,6 |
| 1 | 1 | 0 | 854 | 4800 | 91,6 | 97,3 | 41,7 | 48,9 | -1,7 |
| 3 | 1,5 | 1,5 | 840 | 12000 | 86,4 | 96,5 | 43,6 | 52,4 | 4,0 |

Можно отметить, что достаточно хорошие результаты получены для образца 1% MgO 0 % CoO 1%NiO/стеклоткань, для которого конверсия метана составила 91,6 % и конверсия диоксида углерода - 97,3 %, при этом выходы водорода и монооксида углерода составляют 41,7 и 48,9 %, соответственно.

Проведены исследования по определению влияния содержания оксидов на стеклоткани, температуры реакции на конверсию метана и диоксида углерода, а также на выходы СО и Н2.На рисунке 2 представлены данные по конверсии метана и диоксида углерода от температуры процесса УКМ, а на рисунке 3 - по выходам целевых продуктов (водорода и монооксида углерода)



Рисунок 2 - Зависимости конверсии метана (а) и углекислого газа (b) от температуры каталитического процесса



Рисунок 3 - Зависимости выходов водорода (а) и монооксида углерода (b) от температуры каталитического процесса

Из рисунков следует, что наилучшие результаты соответствуют по составу образцу, содержащему MgO-2 %; NiO-1,5 %; CoO-1,5 %. . На основе расчета материального баланса показано, что катализаторы, в состав которых входит оксид никеля зауглероживаются в большей степени, чем кобальт-никель-содержащие контакты. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладают образцы, полученные при совместном нанесении активных компонентов: конверсия СН4 - 88-90 %, СО2 - 95-99 %, выходы Н2 - 45-49 %, СО - 49,5-52 %.

Однако не смотря на проводимые интенсивные исследования в этой области, процесс углекислотной конверсии метана пока ещё не получил широкого распространения в промышленности, поскольку основной проблемой является зауглероживание катализатора, а также главное и существенное препятствие его широкому применению – высокая стоимость катализатора.

Получение синтез-газа в эндотермическом процессе паровой и сухой конверсии метана характеризуются высокой капиталоемкостью и низкой энергетической эффективностью [51, 52].

***Парциальное окисление метана в синтез газ***

Энергетически более эффективный экзотермический процесс парциального окисления метана (ПОМ) в синтез-газ широко исследуется как в части разработки катализаторов, так и технологии процесса. Кроме того, при использовании в качестве окислителя кислорода получается синтез-газ с соотношением Н2/СО, близким к двум, более подходящий для синтеза метанола или жидких топлив по реакции Фишера-Тропша, а себестоимость получения синтез газа парциальным окислением метана почти в 1,5 раза ниже его паровой или углекислотной конверсии [53-56].

Первые работы по окислительной кислородной конверсии метана появились еще в 1930-годах. Преттр с соавторами [57] использовали для реакции кислородной конверсии метана никелевые катализаторы, нанесенные на огнеупорный материал. В трубчатом реакторе при атмосферном давлении и при 750-9000С они наблюдали различные реакции в разных слоях катализатора:

экзотермическую реакцию глубокого окисления метана в первом слое катализатора:

СН4 + 2О2 = СО2 + 2Н2О, ΔН = - 802кДж/моль (9)

и эндотермические реакции (3) в последующих слоях:

СН4 + СО2 = 2СО + 2Н2, ΔН = +261 кДж/моль; (5)

СО + Н2О = СО2 + Н2, ΔН = - 41 кДж/моль (10)

В результате получалась смесь СН4 + СО + СО2 + Н2, соответствующая термодинамическим предсказаниям. При стехиометрическом соотношении СН4:О2=2:1 катализатор закоксовывался. До сих пор кардинально не решены вопросы закоксования катализаторов. Разработка катализаторов, устойчивых высоким температурам и коксованию, дешевых, не содержащих драгоценных металлов занимаются ведущие фирмы в мире.

***Катализаторы на основе оксидов переходных металлов для парциального окисления метана***

В большинстве работ по исследованию парциального окисления метана в синтез-газ изучались никельсодержащие катализаторы.

Авторами [58] рассмотрены при 780оС активность и селективность никелевых катализаторов, нанесенных на различных носители: Al2О3, SiO2-Al2О3, SiO2-ZrO2, ZrO2-Al2О3, цеолит HY. Для 5% Ni на всех носителях была получена селективность по СО + Н2 > 90% при конверсии CH4 > 92,5%, в том числе для Ni/Al2О3 и Ni/SiO2-ZrO2 селективность по СО была больше 96%, а конверсия в Н2 – больше 99%, т.е. достигалось равновесное превращение. Однако для 1% Ni только на кислотных носителях Al2О3 и SiO2-ZrO2 получены значительные активности и селективности. Показано, что катионы никеля на кислотных носителях не восстанавливаются полностью до металлического никеля. Невосстановленный никель практически не образует Н2 в продуктах реакции. В аналогичных условиях активность катализаторов в кислородной конверсии была в 13 раз выше, чем в паровой конверсии.

Изучение окисления метана в синтез-газ на 25%Ni/Al2О3 при 760-1000оС показало, что для образования СО+Н2 необходимо присутствие металлического никеля. При окислении катализатора кислородом образуется неактивная шпинель NiAl2О4, при обработке водородом она вновь восстанавливается.

В работе [59] изучено окисление метана в синтез-газ на 25% Ni/Al2О3 при 500-820оС. Выше 700оС селективность по СО+Н2 достигает 95% при полной конверсии метана. Изучение катализаторов методами РФЭС и РФА показало, что в трех слоях катализатора протекают три разные реакции. В первом по ходу потока слое катализатора по ходу реакционной смеси образуется шпинель NiAl2О4. Во втором слое образуется смесь фаз NiО + Al2О3 – активный катализатор паровой конверсии. В третьем слое образуется металлический никель. Таким образом, подтверждено наблюдение Преттра [58], что окисление СН4 в синтез-газ осуществляется через последовательность реакций (7), (3) и (8).

На Ni/SiO2 в первом слое в стационарном режиме существует также NiО, в последнем – Ni [60]. Отмечается, что в первом слое реакция (7) более медленная, чем реакции (3) и (8) в последующих слоях. На больших частицах Ni (20-30 нм) растут угольные нити, на малых частицах Ni (5-7 нм) углерод не образуется. При использовании в парциальном окислении твердого раствора NiMgO также наблюдалось восстановление до металлического никеля и образование углеродных нитей [61].

Активными катализаторами окисления метана в синтез-газ оказались перовскиты Ca1-xSrxTi1-yNiyO3 и Ca1-xSrxTi1-yCoyO3. При 800оС максимальной активностью обладают катализаторы при х-0,2 и y=0,1. При 800оС они показали конверсию СН4 до 95% с селективностью по Н2 до 100%. В условиях реакции никель и кобальт выходят из решетки перовскита в виде оксидов и затем восстанавливаются до частичек металла размером 10-5 см. В процессе реакции стабильность катализаторов составляет около 150 часов.

Подобные результаты были получены при исследовании перовскитов LnCoO3, где Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd [62]. В процессе реакции они превращались в дисперсный кобальт, распределенный в редкоземельном оксиде. Ряд активностей: Gd-Co-O >Nd-Co-O>Sm-Co-O>Pr-Co-O>La-Co-O. На Gd-Co-O катализаторе при 7400С наблюдалась конверсия СН4=73%, селективность по СО-79% и по Н2 -81%. В системе La-Co-O кобальт полностью окислен и идет лишь глубокое окисление метана, в системе Nd-Co-O кобальт частично окислен, а на Gd-Co-O и Sm-Co-O наблюдается только металлический кобальт.

Применение в качестве катализаторов Ni – содержащих цеолитов HY [63] показало сильную зависимость активности от содержания никеля. При низких концентрациях Ni, когда он находился в виде ионов Ni2+, катализатор был совершенно неактивен. Активность появлялась при больших концентрациях, когда при восстановлении Ni образовывал малые кластеры металла.

В работе [64] катализатор сотового типа на основе никеля был приготовлен по комбинированной методике, состоящей из золь-гель метода и метода безэлектролизного покрытия на подложке из нержавеющей стали (рисунок 4). Слой оксида алюминия был пористым и имел около 7 µм в толщине, а компонент никеля сохранялся не только на поверхности оксида алюминия, но также внутри пор. Частицы никеля, сформированные на поверхности, имели в диаметре 70-150 нм. Полученный на основе никеля сотовый катализатор показал высокую производительность в окислении метана.

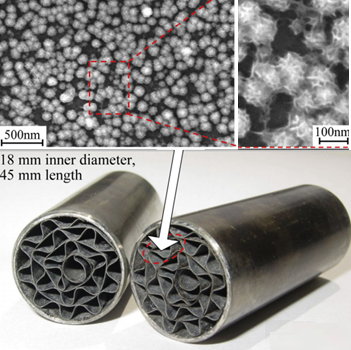


Рисунок 4 - Катализатор сотового типа на основе никеля [64]

Селективность по водороду и монооксиду углерода составила 43 и 51%, соответственно. Эксперименты проводили при 550-700оС. Количество осажденного углерода на катализаторе на основе никеля было значительно меньше, чем на других катализаторах.

В работе [65] Ni/Al2O3 катализатор стабилизируют предварительной обработкой паром при высокой температуре 850оC. Обработанный паром Ni/Al2O3 катализатор показал термодинамически возможную высокую конверсию (98,3% для метана и 82,4% для диоксида углерода) и соотношение H2/CO, равное 2. Стабильность данного катализатора исследована для реакций паровой и углекислотной конверсии метана. Катализатор не терял свою активность до 200 часов. Количество осажденного кокса составляло 3,6% для обработанных паром катализаторов, тогда как обычные катализаторы образовывали 15,4% кокса после 200 ч реакции. Предварительная обработка паром удаляла нестабильность алюминия, который мог в противном случае выщелачиваться, что вызывает осаждение нитей углерода на ранней стадии реакции. Физические свойства катализатора исследовали методами ПЭМ, СЭМ и РФЭС. По результатам ПЭМ показано, что после 200 часов образуются нити углерода.

Методами рентгенографии, низкотемпературной адсорбции азота и электронной микроскопии в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом исследовано влияние условий синтеза на фазовый состав и текстуру носителей на основе пористого никеля, взятого в виде пластин, с нанесенной подложкой оксида магния, а также изучены нанесенные на них никелевые катализаторы [66, 67]. Установлено, что в процессе формирования MgO происходит внедрение Ni2+ - катионов из оксидной пленки в подложку, которые при последующем восстановлении в водороде или под воздействием реакционной среды образуют дисперсные кристаллиты никеля. При испытаниях в реакции длительностью 50 часов активность катализатора стабильна; методам ПЭМ не обнаружено образования отложений углерода.

Никельсодержащий мезопористый оксид кремния Ni-KIT-6 был приготовлен методом “one-spot co-assembly”, в которой частицы Ni были сильно диспергированы в стенках пор в процессе самораспространяющегося синтеза мезопористого диоксида кремния. По сравнению с катализатором, приготовленным с помощью обычного способа пропитки, Ni-КIТ-6 демонстрирует чрезвычайно мелкие частицы Ni на подложке и более сильное взаимодействие Ni с матрицей кремнезема. В результате он обладает высокой каталитической активностью и селективностью (ХСН4=80%) [68].

Шестиводный нитрат церия (ΙΙΙ) (Ce(NO3)3•6H2O) и тетраэтилортосиликат (C8H20O4Si) были использованы в качестве исходных продуктов для синтеза серии xCeO2-(1-х) SiO2 (X=0,25, 0,50, 0,75, 1,00) композитных оксидов с использованием золь-гелевого процесса в кислых условиях [69]. Активный компонент Ni был нанесен на синтезированные композитные оксиды для получения нанесенного Ni катализатора для каталитического парциального окисления метана в синтез-газ. Свойства синтезированных продуктов, таких как текстурная структура, поведение при восстановлении, поверхностная кислотность и отложение углерода, были определены с использованием метода физической адсорбции / десорбции N2, дифракции рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии, ультрафиолетовой и видимой диффузной отражательной спектроскопии, температурно-программированного восстановления Н2, температурно-программированной десорбции NH3, и термогравиметрического анализа. Было исследовано влияние состава катализатора, температуры прокаливания и времени реакции на каталитические характеристики. Результаты показали, что исследованные Ni/CeO2-SiO2 катализаторы имеют большую площадь поверхности, небольшие кристаллы CeO2, слабую кислотность и низкое осаждение углерода. Высокодисперсный NiO присутствует и легко восстанавливается. Катализатор Ni/CeO2-SiO2 с молярным соотношением Ce/Si = 1:1, содержание никеля равно 10% и прокаленный при 700 ° С показал хорошую стабильность и высокую конверсию СН4 (~ 84%) и селективность по СО и Н2 (> 87%).

Никелевые катализаторы [70] были приготовлены по влагоемкости методом пропитки и исследованы комплексом физико-химических методов исследования - БЭТ, РФА, HRTEM, TПВ, TПO, Raman Spectroscopy и TPSR методов. Катализаторы показали почти 95% конверсию CH4 и почти 96% селективность по H2 при скорости потока 157500 (л кг-1ч-1) с отношением CH4/O2 =2 при использовании воздуха в качестве окислителя при 1 атм и 800°С. Основность носителя катализатора имеет большое влияние на соотношение Н2/СО и осаждение углерода. Было обнаружено, что самый низкий уровень осаждения углерода наблюдается на Ni катализаторе, пропитанном MgO. По итогам результатов, было обнаружено, что Ni/MgO с 10%-ным содержанием Ni является лучшим катализатором среди Ni/Al2O3, Ni/MgO/Al2O3, Ni/MgAl2O4 и Ni/ Sorbacid для реакции ПOM только при более восстановительных условиях. При оптимальных условиях Ni/MgO показал низкую производительность и, следовательно, Ni/Sorbacid будет идеальным катализатором из-за его большего сопротивления к осаждению углерода, чем другие композиционные материалы. Катализаторы на основе Ni, особенно обычные Ni/ γ -Al2O3 композиты, имеют ряд недостатков таких, как спекание, потеря активного компонента, коксование и фазовое превращение, которые вызывают со временем дезактивацию катализатора. Известно, что требуется присутствие высокодисперсных небольших металлических частиц (<10 нм) на подложке и его модификации с основными оксидами, чтобы избежать спекания и проблемы коксования.

В реакции парциального каталитического окисления природного газа для получения высоких выходов целевых продуктов и производительности по синтез-газу имеет значение дисперсность никеля, обеспечивающая суммарную каталитическую активную поверхность металла [71]. Для блочных катализаторов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, воздействие реакционной среды при высоких температурах реакции в течение 20–25 часов способствует увеличению суммарной площади активного компонента Ni, что позволяет достичь производительности по синтез-газу 7,1⋅103 см3 -синтез-газа**/**см3 - катализатора в час. Для катализаторов, полученных методом осаждения, показано, что химический состав оксидной фазы влияет на размер частиц металлического никеля. Для гранулированных композитов, полученных методом осаждения после 25 часовой эксплуатации, средний размер частиц металлического никеля в 3–4,5 раза меньше размеров Ni в катализаторах, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Это позволяет достичь производительности по синтез-газу 8,1⋅103см3**/**ч при снижении средней температуры по слою катализатора на ~100°С по сравнению с блоками, полученными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На Ni/MgAl2O4 катализаторе конверсия метана составила 68%, селективность по водороду и монооксиду углерода - 52% и 92%, соответственно.

Каталитическое парциальное окисление метана до синтез-газа на Ni/Al2O3 катализаторе было исследовано в реакторе с псевдоожиженным слоем. Из результатов работы следует, что изотермическая эксплуатация и производительность, близкая к термодинамическому равновесию, может быть получена в реакторе с псевдоожиженным слоем. Было показано, что существует низкий уровень образования углерода в реакторе с кипящим слоем. Превращение СН4, а также селективность по СО и Н2 оставались постоянными и составили ~92, ~94 и ~99.0%, соответственно, в течение 100 ч [72].

Импульсные реакции CH4, O2 и смешанного газа (CH4/O2 = 2) были проведены на свежем, частично восстановленном и полностью восстановленном Ni/θ-Al2O3 катализаторах при 923 и 1023K для изучения механизма активации CH4 и каталитического парциального окисления CH4. Свежий катализатор показал высокую активность для диссоциации СН4 и СО, CO2 был главным углеродсодержащим газообразным продуктом, в то время как Н2 обнаруживался в первом импульсе CH4, и это предполагает, что CH4 может частично окисляться до СО и Н2 решеточным кислородом NiO. Прочность связи Ni-O, по-видимому, благоприятна для парциального окисления CH4, что обусловлено сильным взаимодействием между NiO и θ-Al2O3. Результаты импульсов CH4/O2 показывают, что оба компонента - металлический никель и NiOx (х <1.0) являются активными фазами для парциального окисления метана [73]. Было найдено, что для обеспечения селективности превращения в СО и СО2 важны как температура реакции, так и соотношение С/О.

На ряду, с никелем в процессе парциального окисления метана в качестве катализатора часто используют оксид кобальта.

В работе [74] сопоставление активности Ni/Al2O3 и Co/ Al2O3 катализаторов показало, что на первом из них при 700-9000С образуется синтез-газ, а на втором - СО2 и Н2О. Однако на промотированном композиционном материале Сo/ZnO/Al2O3 при 9000С синтез-газ образуется с равновесной конверсией. Добавка ZnO в кобальтовый катализатор облегчает восстановление кобальта до металла. По данным авторов [75], изучивших парциальное окисление метана в синтез-газ на кобальтовом катализаторе, нанесенного на Al2O3, модифицированный углеродом, активный и селективный катализатор содержит металлический кобальт в кубической форме. Дезактивация катализатора сопровождается образованием ромбического Al2O3 и алюмината СоAl2O4. Ряд способности к восстановлению: Ni/La2O3•Al2O3> Co/La2O3• Al2O3> Fe/La2O3 •Al2O3 совпадает с рядом их каталитической активности [76].

В работе [77] было показано, что на Co/MgO кислород, действительно, инициирует реакцию с метаном при 5000С. Однако температура, измеренная инфракрасным термометром непосредственно в слое катализатора, оказалась исключительно высокой (1200-13000С). К тем же выводам пришли авторы работы [78]: экзотермическое горение метана генерирует высокие температуры, необходимые для последующих реакций.

Мезопористый Co-Al2O3 катализатор был получен путем синтеза в одном реакторе и сначала использовался в реакции парциального окисления метана до синтез-газа. Катализаторы были приготовлены по влагоемкости методом пропитки. Результаты показали, что мезопористый Co-Al2O3 катализатор имеет высокую поверхность, крупные объемы пор и гексагональную мезоструктуру. В катализаторах присутствуют сильно диспергированные частицы кобальта, свидетельствующие о высокой дисперсности металла после восстановления. Размерный эффект, обеспечиваемый мезопорами, на металлических наночастицах может эффективно повысить устойчивость металла к спеканию [79].

Кобальтовые на оксиде алюминия катализаторы были исследованы в процессе парциального окисления метана при температурах (700-973 К) и атмосферном давлении. Был изучен эффект добавления небольшой суммы металлов (1/15 мольное отношение) из Ni, Fe, Cr, Re, Mn, W, Mo, V и оксидов тантала. Катализаторы были приготовлены с использованием начальной влажной пропитки, затем прямого восстановления предшественников катализатора, и охарактеризованы методами хемосорбции водорода, азота, РФА и РФЭС. Каталитическое тестирование было выполнено с использованием воздуха в качестве окислителя с CH4/O2 = 2 и часовой объемной скорости газа от 15-150 ч-1. Результаты показывают, что дезактивация кобальта включает окисление активной фазы, и углеродистые отложения могут быть вовлечены в процесс дезактивации. При увеличении объемной скорости газа присутствие модификатора (Ni, Fe, Cr, Re, Mn) имеет огромное влияние на свойства катализатора и только Ni улучшает стабильность композита и выход продуктов. Все другие модификаторы (W, Mo, V, Ta) были неэффективны для конверсии метана при исследованных условиях [80].

Серия Sr-Co катализаторов / Al2O3 была получена методом совместной пропитки с использованием Al2O3 в качестве подложки. Изучен эффект промотора стронция на каталитические свойства Со/Al2O3 катализатора для парциального окисления метана в синтез-газ. Катализаторы проанализированы некоторыми физико-химическими методами, такими, как физическая адсорбция N2, дифракция рентгеновских лучей (РФА), температурно-программированное восстановление водорода (Н2-ТПВ) и термогравиметрия (ТГ). Результаты показывают, что оба катализатора: Co/Al2O3, прокаленный при 700 °С и Sr-Co/Al2O3, прокаленный при 800 °C обладают низкой активностью и деактивируются на начальной стадии реакции ПОМ [81]. Добавление выше 2% массовой доли стронция значительно повышает активность и стабильность Co /Al2O3. Два типа частиц кобальта были идентифицированы на свежих прокаленных катализаторах. Одним из них является Co3O4, слабо взаимодействующий с Al2O3 (легко восстанавливается водородом), а другой - шпинель CoAl2O4 (не имеет каталитических свойств), который сильно взаимодействует с носителем. В ходе прокаливания стронций может вступать в реакцию с Al2O3 с образованием Sr4Al14O25, который будет сдерживать образование CoAl2O4 и способствовать стабильности и активности катализаторов. Без промотора стронция CoAl2O4 легко может сформироваться в Co/Al2O3 в реакции ПOM. Однако, формирование CoAl2O4 не может быть предотвращено при добавлении ограниченного количества стронция, когда температура прокаливания составляет более 800°С, селективность по водороду и монооксиду углерода 90%, при этом конверсия метана 80%.

Среди вышеприведенных катализаторов наиболее эффективными и экономичными в процессе парциального окисления метана в синтез-газ являются катализаторы на основе никеля, особенно Ni/ γ -Al2O3. Никелевые катализаторы являются наиболее широко изученными для этой реакции и их основным преимуществом является низкая стоимость. Однако главным недостатком катализатора на основе никеля является быстрая дезактивация, обусловленная образованием кокса и/или спеканием никеля в жестких условиях реакции [82]. Способ получения никелевых катализаторов и параметры синтеза являются важными характеристиками, поскольку они влияют на взаимодействие между металлом и носителем, а также играют важную роль в каталитических характеристиках, включая предотвращение отложения углерода и спекание [83].

Одним из путей предотвращения зауглероживания никелевых катализаторов в процессе ПОМ является его модифицирование оксидами щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных элементов.

***Модифицирование никелевых катализаторов***

Во многих работах в целях повышения стабильности катализаторов на основе никеля были введены добавки щелочных [84], щелочно-земельных [85], редкоземельных, переходных элементов и благородных металлов Ni-М-γ-Al2O3 (M = La [86], Pt [87], Pr [88], Co [89], Cu [90]).

Биметаллические наночастицы Co-Ni, которые инкапсулированы в пористую оболочку кремнезема, были синтезированы для парциального окисления метана в синтез-газ. Тщательный подбор соотношения Co / Ni в структуре катализаторов может эффективно изменить каталитическую активность композитов: CoNi2/SiO2> Ni/SiO2> CoNi/SiO2> Co2Ni/SiO2 > Co/SiO2. CoNi2/SiO2 катализатор превосходит другие аналоги при температуре реакции 700 ° С. Превращение СН4 (~ 51%) и селективность по СО и Н2 (> 57%) на этом катализаторе [88]. Надлежащее легирование Co и Ni металлами может не только повысить активность катализатора, но и подавить осаждение углерода в ходе реакции. Капсула из наночастиц Co-Ni сплава также может эффективно предотвращать агрегацию основных наночастиц сплава. Мезопористые катализаторы Co-Al2O3 были получены путем синтеза в одном реакторе, используемом для парциального окисления метана в синтез-газ. По сравнению с катализаторами, полученными методами пропитки, катализаторы полученные синтезом в одном реакторе показали превосходную каталитическую производительность для этой реакции. Результаты выявили, что мезопористые катализаторы Co-Al2O3 имеют области высоких поверхностных преобразований CH4 (~30%) и упорядоченную гексагональную мезоструктуру.

Металлы группы лантаноидов (La, Ce, Pr и Sm) широко используется в качестве промотора композиционных материалов для повышения сопротивления к углероду отложению из-за их высокой стабильности к окислению [89-92].

В работе [88] было изучено влияние празеодима (Pr) на активность и стабильность к коксообразованию Ni/Al2O3. Результаты показали, что добавление Рr способствовало уменьшению размера частиц никеля на поверхности. Превращение СН4 возрастает с увеличением добавки Рr от 5% до 10%, затем уменьшается с ростом содержания Pr от 10% до 20%. Каталитические испытания на стабильность Ni-Pr/Al2O3 показали, что катализатор сохраняет высокую активность 48 часов, а Ni/Al2O3 катализатор проявил значительную дезактивацию, конверсия метана 98%, селективность по водороду 52%.

Модифицированные лантаном Ni/γ-А1203 катализаторы, полученные методом соосаждения с использованием NaOH-Na2CO3, в качестве осадителя, проявляют высокую активность и селективность для парциального окисления метана. Между тем, добавление La является полезным для формирования активного компонента и стабильности носителя. Исследованы некоторые параметры, включая температуру прокаливания, содержание никеля и объемную скорость и обнаружено, что эти условия имеют сильное влияние на каталитическую активность и селективность. РФА и ТПВ анализами определено, что NiО, восстановленный из аморфного NiA12О4 является основным активным компонентом для ПOM. После 15 часов стабильной работы селективность по синтез газу составила 95% [93-98].

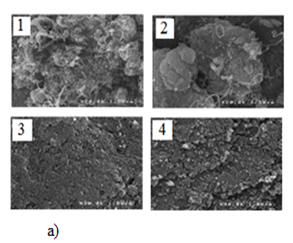
В наших работах [99, 100], было изучено влияния модифицирующих добавок (оксиды Со, Се и La) на активность и селективность NiО/ɣ-Al2O3 катализатора в реакции парциального окисления метана в синтез-газ. Катализаторы были синтезированы методом совместной капиллярной пропитки носителя по влагоемкости растворами азотнокислых солей никеля (Ni(NO3)2•6H2O) и модифицирующих добавок (La(NO3)3•6H2O, Ce(NO3)3•6H2O, Co(NO3)2•6H2O), последующими сушкой при 3000С (2 часа) и прокаливанием при 5000С в течение трех часов. Предварительно катализаторы были восстановлены в потоке водорода (при 400оС, в течении 1 часа).

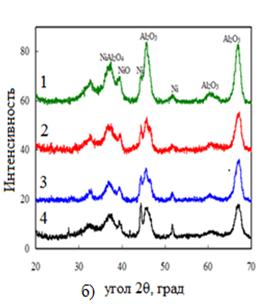
Результаты влияния модифицирующих добавок (оксиды Со, Се и La) на активность NiО/ɣ-Al2O3 катализатора в реакции ПОМ при оптимальных составах катализаторов показали, что с введением оксидов кобальта и церия в NiО/ɣ-Al2O3 идет снижение конверсии метана, при этом повышается селективность катализатора по целевым продуктам, по водороду от 47 до 51% и оксиду углерода от 40 до 42% (таблица 2). При введении оксида лантана в никелевый катализатор увеличивается активность катализатора, конверсия метана составляет 95 %, селективность по водороду 52 % и оксиду углерода 44 %. На всех катализаторах кроме СО и Н2 образуются диоксид углерода и вода. После испытания в реакции парциального окисления метана в течение 30 часов катализаторы были изучены методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты приведены на рисунке 5. Видно, что после катализа реакции окисления метана на поверхности катализатора NiО/γ-Al2O3 происходит

Таблица 2. Влияние природы модифицирующих добавок на активность NiО/ɣ-Al2O3 катализатора в реакции ПОМ *(*СН4:О2 = 2:1, Тр = 750оС и W = 1000 ч-1)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Состав катализатора,  % мас. | Конверсия СН4, % | Селективность по Н2, % | Селективность по СО, % |
| 3 % NiО/ɣ-Al2O3 | 94 | 47 | 40 |
| 3 % NiО+ 2% СоО/ɣ-Al2O3 | 90 | 49 | 42 |
| 3 % NiО+2% СеО2/ɣ-Al2O3 | 90 | 51 | 41 |
| 3 % NiО+2% La2О3/ɣ-Al2O3 | 95 | 52 | 44 |

образование углеродных нитей. Модифицированный оксидом кобальта образец также подвергается зауглероживанию, о чем свидетельствуют данные СЭМ. Модифицирование NiО/γ-Al2O3 оксидами церия или лантана приводит к увеличению дисперсности катализатора. Образование кокса на поверхности никель-лантан и никель-церивого катализатора не наблюдается (рис. 5. *а*). С введением модифицирующих добавок увеличивается интенсивность рефлекса металлического никеля (рис.5. *б*).





Обозначения: 1- 3 % NiО/ɣ-Al2O3; 2- 3 % NiО+ 2% СоО/ɣ-Al2O3; 3 - 3 % NiО + 2% СеО2/ɣ-Al2O3; 4- 3 % NiО + 2% La2О3/ɣ-Al2O3

Рисунок 5 - СЭМ фотографии (а) и рентгеновские дифрактограммы (б) катализаторов

Наибольшая интенсивность рефлекса Ni0 наблюдается с введением в качестве добавки оксида лантана.

Поскольку для активации катализаторов необходима стадия их восстановления с образованием металлических частиц (Nio), активных в реакциях окисления, полученные образцы были исследованы методом ТПВ (рис. 6).

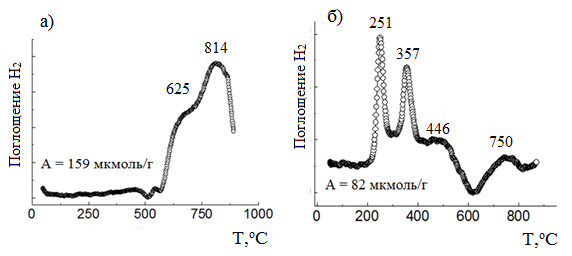


Рисунок 6 - Профили ТПВ катализаторов - 3 % NiО/ɣ-Al2O3 (а) и

3 % NiО + 2% La2О3/ɣ-Al2O3 (б)

На ТПВ профиле NiО/γ-Al2O3 катализатора наблюдается пик с максимумом при 814оС с плечом при 625оС. Это плечо может соответствовать высокодисперсному аморфному NiO [101]. Сам пик при 814оС относится к алюминату никеля, при этом количество адсорбированного водорода составляет А=159 мкмоль/г. С введением оксида лантана профиль ТПВ спектра изменяется, появляются четыре пика при 251, 357, 446 и 750оС, количество адсорбированного водорода снижается и составляет А=82 мкмоль/г. Пик при более низкой температуре (251оС) может соответствовать восстановлению иона Ni2+→ Ni0. Согласно литературе [102] для Ni/HY катализатора наблюдаются два пика с максимумами при 238 и 507оС. Наличие пиков с различными температурными максимумами авторы связывают с восстановлением катионов Ni2+→ Ni0,стабилизированных на частицах носителя (HY) различного состава. Присутствие пика при 357оС может быть обусловлено восстановлением иона никеля в никелате лантана. Согласно [103] для NiO/MgO–La2O3 катализатора наблюдался пик при 350оС, который авторы относят к восстановлению иона Ni3+ → Ni2+  в соединении La2Ni2O5. Согласно литературе [104], область поглощения водорода при 400-750oC с максимумами при 446oC и 750oC, соответствует восстановлению ионов Ni2+ (в дисперсном оксиде никеля) характеризующихся, соответственно, «слабым» и «сильным» взаимодействием металл-носитель.

Согласно полученным результатам исследований [100] катализаторов методами РФА, ТПВ-H2 и СЭМ введение La2O3 в состав NiO/Al2O3 катализатора приводит к образованию смешанных La-Ni соединений, повышению дисперсности частиц и увеличению доли ионов Ni2+, восстанавливающихся в низкотемпературной области. Модифицирование никелевого катализатора оксидом лантана предотвращает зауглероживание катализатора, увеличивается селективность катализатора в получении целевых продуктов СО и Н2. В условиях эксперимента (СН4:О2=2:1, Тр=750оС и W=1000 ч-1) на катализаторе 3 % NiО + 2% La2О3/ɣ-Al2O3 конверсия метана составляет 95%, селективности по монооксиду углерода и водороду достигают значений 44 и 52%, соответственно.

Авторами [105] было изучено влияние оксида меди на активность NiO/Al2O3 в реакции ПОМ. Катализаторы были получены метода пропитки носителя оксида алюминия по влагоемкости. Образцы были проанализированы с помощью дифракции рентгеновских лучей (РФА), физической адсорбции N2, экспериментов по хемосорбции CO, термо-программированного восстановления (ТПВ), (XANES) и расширенной абсорбционной спектроскопии (EXAFS) рентгеновского излучения. Стабильность катализатора оценивали при жестких условиях реакции.Предварительное восстановление активированного Ni (10%) /Al2O3 катализатор показывает полное превращение CH4 выше 7000C, что приводит к соотношению H2/CO, равному примерно 2 в интервале температур 850-9000C. И наоборот, каталитическая активность прокаленного / окисленного образца значительно смещена в сторону более высокой температуры. Как прокаленный, так и восстановленный Cu (10%) / Al2O3 имеет очень малую каталитическую активность в реакции парциального окисления метана. Необходимо отметить, что свойства восстановленного 5%Ni-5%Cu/Al2O3 значительно улучшается по отношению к восстановленному 10%Ni/Al2O3: активность биметаллической системы сдвигается на ~1500C в сторону более низких температур. Кроме того, по результатам термо-программированного окисления (ТПО) эксперименты на образцах показали, что осаждение углерода на 5%Ni-5%Cu/Al2O3 является незначительным по отношению к Ni (10%) / Al2O3 [105].

Таким образом, рассмотрено современное состояние проблемы использования катализаторов в превращении метана в синтез газ. Обзор показывает, что для получения синтез-газа из природного газа - метана, эффективнее использовать в качестве окислителя кислород по сравнению с паровым и сухим риформингом. Использование оксида никеля в качестве активной фазы катализатора в процессе парциального окисления метана очень важно. Во-первых, модифицируя никелевый катализатор, можно целенаправленно менять его состав, каталитическую активность и стабильность к углеотложению. Во-вторых, можно достичь таких результатов путем усовершенствования способа их приготовления.

Исследования необходимо проводить в направлении повышения выхода синтез-газа путем создания более селективных катализаторов. Анализ литературы свидетельствует о перспективности применения никелевых катализаторов в парциальном окислении метана, о возможности регулирования каталитических свойств путем модифицирования оксида никеля редкоземельными металлами. Изложенные данные в обзоре позволяют целенаправленно подходить к поиску оптимальных никельсодержащих катализаторов парциального окисления. В перспективе нахождение усовершенствованных способов приготовления катализаторов из доступного и дешевого сырья не содержащих драгоценные металлы и их применение в каталитических процессах позволяет предложить новые селективные пути получения синтез-газа из природного газа – метана

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. – Алматы «Наука» - 2009*.* – 203 с.
2. Lemke B., Roodhouse C., Glumae N., Krier Н. Hydrogen synthesis via combustion of fuel-rich natural gas/air mixtures at elevated pressure // Int J Hydrogen Energy. - 2005. Vol. 30. – P. 893-902.
3. Наука Урала **//** Газета Уральского отделения Российской академии наук.  
   Октябрь. 2011. - № 22-23. – С.1046.
4. Абдулин А., Воцалевский Э.С. Нефть и газ Казахстана // Доклады АН Казахстана. - 1992. - В. 1, - Т. 4. - С. 17-22.
5. Перспективы развития, производства и применения в России моторных топлив химических продуктов из природного газа. Москва РАО «Газпром». - 1996. – C. 60.
6. Melvin A. Natural gas: Basic science and technology. Bristol; Philadelphia. – 1988
7. Forbes.com LLC™ All Rights Reserved. 2011
8. Неск P.T., Farrauto R.J.G, Yulati C.S. Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology. - Second Edition Wiley-Interscience //A John Wiley Sons. Inc Publication. - 2002. – Р. 391.
9. Nishimo H.A., Nakagawa K., Ikenaga N.O., Nishitani-Gamo M., Ando T, Suziki T. Partial oxidation of methane to synthesis gas over oxidized diamond catalysts // Appl Catal A: General. – 2004. – Vol. 264. – P. 65-72.
10. Концепция развития газовой отрасли республики на период до 2015 года, утвержденная постановлением Правительства Республики Казахстан от января 2002 года.
11. Программа развития нефтехимической промышленности Республики Казахстан на 2004-2010 годы, утвержденная постановлением Правительства Республики Казахстан от 29 января 2004 года № 101.
12. Метан. Москва «Недра» - 1978. - 310с.
13. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. Москва «Наука» - 1998. - C. 8-11.
14. Неск P.T., Farranto R.J.G, Yulati C.S. Catalytic Air Pollution Control Conmercial Technology, Second Edition Wiley-Interscience // A John Wiley Sons. Inc Publication. – 2002. – P.391.
15. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. Киев: «Наукова Думка» - 2002. - 334 с.
16. Козин Л.Ф., Волков С.В. Водородная энергетика и экология. Киев: «Наукова Думка» - 2002. - 334 с.
17. Dossumov K., Tungatarova S.A., Kuzembaev K.K., Masalimova B.K. Oxidative C3–C4 hydrocarbon conversion to olefins and oxygen-containing compounds in the presence of molybdenum and tungsten polyoxometalates // Petroleum Chemistry. - 2005. - Vol. 45. - № 4. – P. 261-263.
18. Пармон В.Н. Каталитические технологии будущего для возобновляемой и нетрадиционной энергетики // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – В. 8. - С. 556.
19. Калачева Л.П., Федорова А.Ф. Новые подходы к химической переработке природного газа // VII международная конференция химия нефти и газа. – Томск, 2009. - C. 545-548.
20. Savelieva G.A., Tungatarova S.A., Dossumov K. The role of water vapor in the oxidation of saturated hydrocarbons. I. Effect of water vapor on the oxidative conversion of methane and ethane on supported catalysts from heteropoly compounds of molybdenum and tungsten // Izvestija NAN RK. Ser. Khim. – 2004. - № 3. – P. 58-67.
21. Tungatarova S.A., Savelieva G.A., Korolev A.V., Dossumov K. The role of water vapor in the oxidation of saturated hydrocarbons // II Isotopic studies to determine the role of water in an incomplete oxidative conversion of methane. Izvestija NAN RK. Ser. Khim. – 2004. - № 3. - P. 68-74.
22. [Benjamin T. Schädel](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285)., [Matthias Duisberg](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285)., [Olaf Deutschmann](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285). Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // [Catal Today](http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861). - 2009. - № 142. – С. 42-51.
23. Dossumov K., Popova N.M., Zheksenbaeva Z.T. Methane deep oxidation thermally stable multicomponent manganese catalyst modified with oxides of rare and alkaline-earth elements // Catalysis in Industry. – 2009. - Vol. 1. - № 4. P. 391-397.
24. [Parizotto](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) N.V., [Rocha](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) K.O., [Damyanova](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) S., [Passos](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) F.B., [Zanchet](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) D., [Marques](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) C.M.P., [Bueno](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) J.M.C. [Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: effect of Ag on the control of coke formation](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X07003912) // [Appl Catal A: General.](http://www.sciencedirect.com/science/journal/0926860X) - 2007. - № 330. – С. 12-22.
25. [Mohammad Nurunnabi](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Ken-ichiro Fujimoto](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Kimihito Suzuki](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Baitao Li](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Shigeru Kado](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Kimio Kunimori](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177)., [Keiichi Tomishige](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736705002177). Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO–MgO solid solution // [Catal Com](http://www.sciencedirect.com/science/journal/15667367). - 2006. - № 7. – С. 73-78.
26. Xiaoding X. and Moulijn J. A. Mitigation of CO2 by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. // Energy & Fuels. – 1996. – Vol. 10. - Р.305–325.
27. [Wang](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00005470) H.Y., [Ruckenstein](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00005470) E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support // [Appl Catal A: General.](http://www.sciencedirect.com/science/journal/0926860X) - 2000. - № 204. – С. 143-152.
28. [Vesna Havran](http://pubs.acs.org/action/doSearch?ContribStored=Havran%2C+V)., [Milorad P. Duduković](http://pubs.acs.org/action/doSearch?ContribStored=Dudukovi%C4%87%2C+M+P)., [Cynthia S. Lo](http://pubs.acs.org/action/doSearch?ContribStored=Lo%2C+C+S). Conversion of Methane and Carbon Dioxide to Higher Value Products // Ind. Eng. Chem. Res. - 2011. - № 50. – С. 7089-7100.
29. Крылов О.В., Мамедов А.Х. Гетерогенно-каталитические реакции диоксида углерода // Успехи химии. – 1995. - Т.64. - № 9. - С. 935-959.
30. Abbas H.F., Wan Daud W.M.A., Hydrogen production by methane decomposition // A review, Int J Hydrogen Energy. - 2010. - Vol. 35. – P. 1160-1190.
31. Сабирова З.А., Данилова М.М., Кузин Н.А., Кириллов В.А. Катализатор, способ его приготовления и способ получения синтез газа // Патент № 2321457 РФ. - 2008.
32. Loannides T., Verykios X. E. // Proc. V Europ. Workshop on methane activation. Limerik. - 1997.
33. Osaki T., Horiuchi T., Suzuki K., Mori T. CO2 reforming of CH4 over supported Pt catalysts // J. Chem. Soc. Faraday Trans. - 1996. - Vol. 92. - № 9. - P. 1627-1631.
34. Tokunaga O., Ogasawara S. Reduction of carbon dioxide with methane over Ni-catalyst // Ibid. - 1989. - Vol. 39. - N 1. - P. 69-74.
35. Hua W., Jin L., He X., Liu J., Hu H. Preparation of Ni/MgO catalyst for CO2 reforming of methane by dielectric-barrier discharge plasma // Catal Com. - 2010. - Vol.11. – P. 968-972.
36. 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/g-Al2O3 Catalysts from Organometallic Precursors // J Catal. – 2000. – Vol. 194. – P. 424–430.
37. Zhu X.L., Huo P.P., Zhang Y.P., Cheng D.G., Liu C.J. Development of Coke Resistant Ni Catalysts for CO2 Reforming of Methane via Glow Discharge Plasma Treatment // Appl Catal B. – 2008. – Vol. 81. –P. 132–140.
38. Shang S.Y., Liu G.H., Chai X.Y., Tao X.M., Li X., Bai M.G., Chu W., Dai X.Y., Zhao Y.X., Yin Y.X. [Research on Ni/gamma-Al2O3 catalyst for CO2 reforming of CH4 prepared by atmospheric pressure glow discharge plasma jet](https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=984855) // Catal Today. – 2009. – Vol. 148. – P. 268–274.
39. Pan Y.X., Liu C.J., Shi P. Preparation and characterization of coke resistant. Ni/SiO2 catalyst for carbon dioxide reforming of methane // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 176. –P. 46–53.
40. Rezaei M., Alavi S.M., Sahebdelfar S., Bai P., Liu X.M., Yan Z.F. CO2 reforming of CH4 over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts // Appl Catal B. – 2008. – Vol. 77. – P. 346–354.
41. Fan M.S., Abdullah A.Z., Bhatia S. Utilization of Greenhouse Gases Through Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Nieco/Mgoezro2: Preparation, Characterization and Activity Studies // Appl Catal. - 2010. – Vol. 100. – P.365–377.
42. Ruckenstein E., Yun H.H. Catalytic preparation of narrow pore size distribution mesoporous carbon // App Catal. – 1995. - Vol. A13. –N. 1. - P.149-161
43. Wang J.B., Kuo L. E., Huang T-J. Study of carbon dioxide reforming of methane over bimetallic Ni-Cr/yttriadoped ceria catalysts // Appl Catal A: General. – 2003. – Vol. 249. – P. 93-105.
44. А.V. Mironenko, А.B. Kazieva, Zh.B. Kudyarova, Z.А. Mansurov. Design of catalysts of carbon dioxide conversion of methane // 12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015
45. Anatoly V. Mironenko, Asel B. Kazieva, Zulkhair A. Mansurov, Janar B. Kudyarova and Kusman Dossumov Processing of methane to synthesis gas over the fiberglass catalysts // Carbon Dioxide Utilisation: Faraday Discussion 183- Sheffield, September 7-9, 2015.
46. Стеклоткань – технический материал. Свойства, применение и цена стеклоткани // Строительные материалы 06.08.2017. С.223 <https://zastpoyka.ru/steklotkan-texnicheskij-material-svojstva-primenenie-i-cena-steklotkani/>
47. Z.A. Mansurov, A.G.Merzanov, G.I.Ksandopulo, A.N. Baideldinova et al. SHS-composite materials: multi-authored monograph; ed/by prof. Z.A. Mansurov. -Almaty:Qazaq University, 2017.-340 p
48. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Elsevier, Journal of Energy Chemistry. – 2013. - Vol. 22. - № 5. – Р. 811–818.
49. Алдашукурова Г.Б., Мироненко А.В., Кудьярова Ж.Б., Мансуров З.А., Шишкина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Приготовление и исследование стеклотканных катализаторов в процессе переработки метана в синтез газ // Горение и Плазмохимия. – 2013. Т. 11, №2.– С. 140-150.
50. Алдашукурова Г.Б. Разработка наноструктурированных каталитических систем на основе стеклоткани для процессов переработки легкого углеводородного сырья / Диссертация PhD по специальности 6D060600 – Химия, Республика Казахстан, Алматы.- 2011.
51. Au C.T., Wang H.Y. Mechanistic studies of methane partial oxidation to syngas over SiO2 –supported rhodium catalysts // J. Catal. - 1997. –Vol. 167. – P. 337-345.
52. Rostrup-Nielsen J.R. Industrial catalysis, the science and the challenge // Catal Today. – 1993. - Vol. 18. - P. 125—145.
53. Галанов С.И., Сидирова О.И., Литвак Е.А., Кунгурова О.А. Возможности переработки попутных газов в синтетические жидкие углеводороды с применением наноструктурных катализаторов // Сборник научных трудов S World. Материалы международной научно-практической конференции «Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития – 2012». – В. 3. - Т. 1. – Одесса: Куприенко. - 2012 – ЦИТ 312-773. - С 78-84.
54. Souza MMVM., Glave L., Dubois V., Perez CAC., Schmal M.. Activation of supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane // Appl Catal. – 2004. – T. 272. – C.133-39.
55. Beatriz Valle, Borja Aramburu, Aingeru Remiro, Javier Bilbao, Ana G. Gayubo. Effect of calcination/reduction conditions of Ni/La2O3– Al2O3catalyston its activity and stability for hydrogen production by steam reforming of raw bio-oil/ethanol //Appl Catal B: Environmental - 2014 - T.147. – C. 402– 410.
56. Tsang S.S., Claridge J.B., Green M.L.H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas // Catal Today. - 1995. - Vol. 23. – № 1. - P. 3-15.
57. Prettre M., Eichner C.H., Perrin M. Trans. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen // Faraday Soc. - 1946. - Vol.43. № 2. - P. 335-354.
58. Vermeiren W.J.M., Bloomsman E., Jacobs P.A. Catalytic and thermodynamic approach of the ox reforming reaction of methane // Catal Today. - 1992. - Vol. 13. - № 2/3. - P. 427-436.
59. Van Looij R., Van Giezen J.C., Dorrestijn E., Geus J.W. Mechanism of the partial oxidation of methane to synthesis gas on a silica-supported nickel catalyst // Catal Today. – 1994. – Vol. 21. – P. 495–503.
60. Santos A., Menendez M., Monzon A. et al. Oxidation of Methane to Synthesis Gas in a Fluidized Bed Reactor Using MgO-Based Catalysts // J.Catal. - 1996. - Vol. 138. - № 1. - P. 83-91.
61. Жоров Ю.М. 33 Термодинамика химических процессов // Москва «Химия» - 1985. - С. 315-324.
62. Lago R., Rena G., Pena M.A., Fierro J.L.G. Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas Using LnCoO3 Perovskites as Catalyst Precursors // J Catal. - 1997. - Vol. 167. - № 2. - P. 198-209.
63. Pena M.A., Pawelec B.,Terreros P., at al. Proc. IV Intern. Natural gas symp. Amsterdam: Elsevier. - 1997. - P. 441-446.
64. Choji Fukuhara, Ryogo Hyodo, Kuzumasa Yamamoto, Keigo Masuda, Ryo Watanabe.A novel nickel-based catalyst for methane dry reforming: A metalhoneycomb-type catalyst prepared by sol–gel methodand electroless plating // Appl. Catal A: General. – 2013. – Vol. 468. –P. 18– 25.
65. In Hyuk Son, Seung Jae Lee, Aloysius Soon, Hyun-Seog Roh, Hyunjoo Lee. Steam treatment on Ni/γ-Al2O3 for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane // Appl Catal B: Environmental. – 2013. - Vol. 134–135. – P. 103– 109.
66. Кригер Т.А., Сабирова В.Д., Данилова М.М., Зайковский В.И. Никелевые катализатор на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. - № 3. - С. 449-456.
67. Waleeporn Donphaia, Kajornsak Faungnawakij, Metta Chareonpanich, Jumras Limtrakul. Effect of Ni-CNTs/mesocellular silica composite catalysts on carbon dioxide reforming of methane // Appl Сatal. A: General. -2014. – Vol. 475. – P. 16–26.
68. Zhicheng Liua, Jian Zhou, Kun Cao, Weimen Yang, Huanxin Gao. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide // Appl Catal B: Environmental. – 2012. – Vol. 125. – P. 324–330.
69. Jiubiao Hu, Changlin Yu, Yadong Bi, Longfu Wei, Jianchai Chen, Xirong Chen. Preparation and characterization of Ni/CeO2‐SiO2 catalysts and their performance in catalytic partial oxidation of methane to syngas // Chinese Journal of Catalysis. - 2014. – Vol. 35. – P. 8–20.
70. Hasan Ozdemir, M. A., Faruk Orsuzomer, M.Ali Gurkaynak. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H2/CO ratio and carbon deposition // Int J Нydrogen Еnergy. – 2010. – Vol. 35. – P. 12147 -12160.
71. Галанов С.И., Сидорова О.И., Жердева А.В., Голещихина А.А. Никель-содержащие системы в реакции парциального окисления углеводорода // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. - 2014. - Т. 325. - №3. – С. 114-121.
72. Yaying Ji, Wenzhao Li, Hengyong Xu, Yanxin Chen. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/γ-Al2O3 catalyst in a fluidized-bed // Appl Catal A: General. – 2001. – Vol. 213. – P. 25–31.
73. Zhong-Wen Liu, Ki-Won Jun, Hyun-Seog Roh, Seung –Chan Baek, Sang-Eon Park. Pulse study on the partial oxidation of methane over Ni/*θ*-Al2O3 catalyst // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2002. – Vol. 189. – P. 283–293.
74. Kai Tao, Lei Shi, Qingxiang Ma and at. al. Methane reforming with carbon dioxide over mesoporous nickel–alumina composite catalyst // Chemical Engineering Journal. - 2013. – Vol. 221. – P. 25–31.
75. Sokolovskii V.D., Jeannot J.C., Coville N.J. et.al. High yield syngas formation by partial oxidation of methane over Co-alumina catalysts // Ibid. - P. 461-465.
76. Галанов С.И., Косырева К.А., Литвак Е.А. Парциальное каталитическое окисление природного газа в синтез-газ // Вестник томского государственного университета. – 2012. – № 364. – С. 230-233.
77. Chang Y.F., Heinemann H. Partial oxidation of methane to syngas over Co/MgO catalysts // Catal letter. - 1993. - Vol. 21, № 3. - P. 215-224.
78. Choudhary V.R., Rajput A.M., Prabhakar B. Non-equilibrium Oxidation Conversion of methane to CO and H2 with High Selectivity and Productivity over Ni/Al2O3 at low Temperature // J. Catal. - 1993. - Vol. 139. № 2. - P. 326-328.
79. LIU Ruiyan, Partial oxidation of methane to syngas over mesoporous Co‐Al2O3 catalysts // Chinese Journal of Catalysis. – 2013. Vol. 34. – P. 146–151.
80. Christian Enger, Rune Lodeng, Anders Holmen. Modified cobalt catalysts in the partial oxidation of methane at moderate temperatures // J Catal. - 2009. – Vol. 262. – P. 188–197.
81. Yu Chang-lin, Zhou Xiao-chun, Weng Wei-zheng and et.al. Effects of alkaline-earth strontium on the erformance of Co/Al2O3 catalyst for methane partial oxidation // J of Fuel Chem Technol. – 2012. – Vol. 40(10). – P. 1222-1229.
82. Lucia K. Noda, Norberto S. Goncalves, antononho Valentini, Luiz F.D. Probst and at.al. Effect of Ni loading and reaction temperature on the formation of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over Ni/SiO2 // J. Mater Sci. - 2007. – Vol. 42. – P. 914-922.
83. Luc Pelletier, Luc Pelletier, Dirkson D.S. Liu. Stable nickel catalysts with alumina-aluminum phosphate supports for partial oxidation and carbon dioxide reforming of methane // Appl Catal A: General. – 2007. – Vol. 317. – P. 293–298.
84. Osaki T, Mori T. Role of potassium in carbon-free CO2 reforming of methane on K-promoted Ni/Al2O3 catalysts // J Catal. – 2001. Vol. 204. – P. 89-97.
85. Hou Z, Yokota O, Tanaka T, Yashima T. Characterization of Ca-promoted Ni/a-Al2O3 catalyst for CH4 reforming with CO2 // Appl Catal A. General. – 2003. Vol. 253. – P. 381-387.
86. Araujo JCS, Zanchet D, Rinaldi R, Schuchardt U, Hori CE, Fierro JLG, et al. The effects of La2O3 on the structural properties of La2O3-Al2O3 prepared by the sol-gel method and on the catalytic performance of Pt/La2O3-Al2O3 towards steam reforming and partial oxidation of methane // Appl Catal B. – 2008. - Vol. 84. – P. 552-62.
87. Garcı´a-Die´guez M, Pieta IS, Herrera MC, Larrubia MA, Alemany LJ. Nanostructured Pt- and Ni-based catalysts for CO2-reforming of methane // J Catal. – 2010. – Vol. 270. –P. 136-145.
88. Ying Wang, Jun Peng, Chen Zhou, Zi-Yian Lim, Chunzheng Wu, Shuang Ye, Wei Guo Wang. Effect of Pr addition on the properties of Ni/Al2O3 catalysts with an application in the autothermal reforming of methane // Int J Hydrogen Energy. - 2014. - Vol. 39. – P. 778-787.
89. Foo S.Y., Cheng C.K., Nguyen T.H., Adesina A.A. Evaluation of lanthanide-group promoters on Co-Ni/Al2O3 catalysts for CH4 dry reforming // J Mol Catal A Chem. – 2011. - Vol.344. – P. 28-36.
90. [Benjamin T. Schädel](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285), [Matthias Duisberg](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285), [Olaf Deutschmann](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586109000285). Steam reforming of methane, ethane, propane, butane, and natural gas over a rhodium-based catalyst // [Catal Today](http://www.sciencedirect.com/science/journal/09205861). - 2009. - № 142. – С. 42-51.
91. Lei Li,Ping Lu, Yao Yao, Weijie Ji. Silica-encapsulated bimetallic Co–Ni nanoparticles as novel catalysts for partial oxidation of methane to syngas // Catal Com. – 2012. - Vol. 26. –P. 72–77.
92. Bhavani A.G., Kim W.Y., Lee J.S. Barium substituted lanthanum manganite perovskite for CO2 reforming of methane // Catal. - 2013. – Vol.3. – P. 1537–1544.
93. Gallego G.S., Marin J.G., Batiot-Dupeyrat C., Barrault J., Mondragon F. Dry reforming of methane over LaNi 1− y B y O 3±δ (B= Mg, Co) perovskites used as catalyst precursor // Appl Catal A: General. – 2009. - Vol. 369. – P. 97–103.
94. Gamba O., Moreno S., Molina R. Catalytic performance of Ni–Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane // Int J Hydrogen Energy. - 2011. – Vol. 36. – P. 1540–1550.
95. Lima S.M., Assaf J.M., Pena M.A., Fierro J.L.G. [Structural features of La1− x CexNiO3 mixed oxides and performance for the dry reforming of methane](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X06004546) // Appl. Catal A: General. - 2006. - Vol. 311. – P. 94-104.
96. Ye Jilei, Li Zengxi, Duan Huachao, Liu Yuan. Lanthanum Modified Ni/y-A1203 Catalysts for Partial Oxidation of Methane // Journal of rare earths. – 2006. – Vol. 24. – P. 302 – 308.
97. Vella L. D., Villoria J.A., Specchia S., Mota N., Fierro J.L.G., Specchia V. Catalytic partial oxidation of CH4 with nickel–lanthanum-based catalysts // Catal Today. – 2011. – Vol. 171. – P. 84-96.
98. Айсуева С., Белозерова О.Ю., Финкельштейн А.Л., Брянцева Н.Ю., Скорникова С.А. Ренстгенофлоресцентное определение лантана в катализаторах на основе цеолита // Аналитика и контроль. - 2013. - Т. 17. -№ 4. - С. 386-392.
99. Dossumov K., Myltykbaeva L.K., Yergaziyeva G.Y. The partial oxidation of methane to synthesis gas on oxide catalysts // «The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7)» Kyoto, Япония. - 2014. -Р. 92.
100. K. Dossumov, G. Ye. Yergaziyeva, L. К. Myltykbayeva, N.A. Asanov.Effect of Co, Ce, and La Oxides as Modifying Additives on the Activity of an NiO/ γ-Al2O3 Catalyst in the Oxidation of Methane to Give Synthesis Gas // Theoretical and Experimental Chemistry-2016.-Vol.52.- Р. 119-122.
101. [S. Akbari-Emadabadi](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917312011), [M. R. Rahimpour](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917312011), [A. Hafizi](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917312011), [P. Keshavarz](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261917312011) Production of hydrogen-rich syngas using Zr modified Ca-Co bifunctional catalyst-sorbent in chemical looping steam methane reforming //[Applied Energy](http://www.sciencedirect.com/science/journal/03062619). – 2017. – Vol. 206. – P.51–62.
102. M. A. Murmura, S. Cerbelli, M. C. Annesini. Anequi Librium theory for catalytic steam reforming in membrane reactors // Chemical Engineering Science. – 2017. – Vol.160. – P. 291–303.
103. В. М. Шекунова, Е. И. Цыганова, И. И. Диденкулова, Ю. А. Александров. Новые каталитические системы пиролиза легких углеводородов// Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2014. - №1(1). – С.92-103.
104. Xiangling Chen, Lei Yang, Zhiming Zhou, Zhenmin Cheng. Core-shell structured CaO-Ca9Al6O18-Ca5Al6O14/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming // Chemical Engineering Science -2017.- Vol. 163.- P. 114–122.
105. Loredana De Rogatis, Tiziano Montini, Andrea Cognigni, Luca Olivi, Paolo Fornasiero. Methane partial oxidation on NiCu-based catalysts // Catal Today. - 2009. – Vol.145. – P.176–185.

**Abstract**

The review considers the current state of the problem of the use of catalysts for the processing of methane to synthesis gas. Analysis of the literature shows that for the production of synthesis gas from natural gas - methane, it is more effective to use oxygen as an oxidizing agent compared with steam and dry reforming. The results indicate the promise of the use of nickel catalysts in the partial oxidation of methane with oxygen. Modifying the nickel catalyst, it is possible to purposefully change its composition to enhance the catalytic activity and stability to the carbonization. Studies should also be conducted in the direction of increasing the yield of synthesis gas by creating more selective catalysts for the carbon dioxide conversion of methane for the utilization of greenhouse gases. Until now, the problems of coking of catalysts have not been fundamentally solved. In this regard, of great interest are the development of catalysts for three reforming of methane (CH4 + O2 + CO2 + H2O), resistant to high temperatures and coking, cheap, not containing precious metals, which offer great prospects for the processing of light hydrocarbons to obtain valuable commodity products.

**Абстракт**

Әдеби шолуда метанды синтез-газға дейін қайта өңдеуде катализаторларды қолдану мәселесінің заманауи жағдайы қарастырылған. Табиғи газ – метаннан синтез – газды алу үшін көмірқышқылдық және бу риформингімен салыстырғанда тотықтырғыш ретінде оттегіні қолданған тиімдірек екенін әдеби талдаулардан көруге болады. Метанды оттегімен парциалды тотықтыруда никельді катализаторларды қолданудың келешегіне нәтижелер дәлел бола алады, никельді катализаторды модифицирлей отырып, оның кокстенуге тұрақтылығы мен каталитикалық белсенділігін арттыру үшін құрамын бағытты өзгертуге болады. Жылыжай газдарын қайта өңдеуге арналған метанның көмірқышқылдық конверсиясының аса селективті катализаторларын жасау арқылы синтез-газдың шығымын арттыру бағытында зерттеулерді жүргізу қажет. Катализаторлардың кокстану мәселесі осы уақытқа дейін түбегейлі шешімін таба алмады. Бұл тұрғыда жоғары температураларға және кокстануға тұрақты, арзан, құрамында асыл металлдары жоқ, құнды тауар өнімдерін ала отырып жеңіл көмірсутектерді қайта өңдеуге болашағын ашатын метанның үш риформингінің ( СН4 + О2 + СО2 + Н2О) катализаторларын өңдеу үлкен қызығушылыққа ие.