

Исследование структуры наноразмерных пористых мембранно-каталитических систем, высокоактивных в процессах углекислотной конверсии продуктов переработки биомассы*

М. В. Цодиков,^{a*} В. В. Тепляков,^a А. С. Федотов,^a В. И. Уваров,^b Д. Руазар,^c
А. Киннеманн,^c К. Курсо,^c И. И. Моисеев^a

^aИнститут нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский просп., 29.

Факс: (495) 633 8520. E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

^bИнститут структурной макрокинетики и проблем материаловедения
Российской академии наук,

Российская Федерация, 142432 Черноголовка Московской обл.

Факс: (496) 524 6222

^cЛаборатория реакций и технологии процессов Высшей национальной школы химической промышленности

Национального политехнического института Лоррейна,

Франция, BP 20451, 54001 Нанси CEDEX, ул. Грандвиль, 1.**

Факс: +33 (03) 83 35 08 11

^cЛаборатория материалов, поверхностей и каталитических процессов

Европейской школы химии, полимеров и материалов Страсбургского университета,

Франция, 67087 Страсбург CEDEX 2, ул. Беккерель, 25.***

Факс: +33 (03) 68 85 26 74

Исследована структура пористых керамических мембранно-каталитических систем, проявляющих высокую активность в процессах углекислотной конверсии продуктов переработки биомассы — метана, углеводов C_2-C_4 и спиртов — в водородсодержащий газ. Мембранно-каталитические системы представляют собой пористые неорганические мембраны-носители, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и модифицированные наноразмерными металлокомплексными компонентами, которые равномерно распределены во внутреннем объеме пор. Структурные исследования проводили методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом, просвечивающей электронной микроскопии, термопрограммируемого восстановления водородом и РФА.

Ключевые слова: мембранно-каталитические системы, пористые неорганические мембраны, микрореактор, нанокатализатор, углекислотный риформинг, биомасса, структура.

В последнее время большое внимание уделяется разработке эффективных способов конверсии природного газа и возобновляемой биомассы в синтез-газ и водород, являющихся одними из основных энергоносителей в нефтехимии и энергетике^{1–3}. Ранее было показано, что в пористых мембранно-каталитических системах (МКС) существенно интенсифицируются процессы углекислотной и паровой конверсии метана, его газообразных гомологов, спиртов и ряда карбоновых кислот — первичных продуктов переработки биомассы. Эти системы отличаются очень низким содержанием активных компонентов, распределенных на внутренней поверхности каналов мембран^{4–6}, однако они проявляют высокую удельную

производительность в образовании синтез-газа в процессах углекислотной конверсии метана и углекислотного риформинга этанола. Производительность по синтез-газу возрастает, если в качестве исходного сырья использовать смесь этанола и глицерина (50%)⁷. Производительность синтез-газа при реализации процесса в мембранно-каталитическом реакторе практически на порядок превышает производительность, которая достигается при проведении углекислотного риформинга в традиционном реакторе проточного типа с загруженным слоем стационарного катализатора аналогичного состава, полученного путем измельчения МКС.^{4–7}

Как было показано во многих работах, к важным преимуществам таких систем по сравнению со стационарным слоем катализатора, загруженным в традиционный реактор проточного типа, является улучшенный теплообмен и массоперенос субстратов в каналах мембран^{8,9}.

* Посвящается академику Российской академии наук Р. З. Сагдееву в связи с его 70-летием.

** France, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy CEDEX.

*** France, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg CEDEX 2.

При изучении закономерностей превращения органических субстратов в каталитических микроканалах мембран, наряду с макрокинетическими параметрами, важно знать структуру, основные физико-химические характеристики, а также зарядовые состояния и фазовые превращения активных компонентов как в процессе приготовления МКС, так и в ходе катализа.

В данной работе исследованы структура, пористость и генезис биметаллических активных компонентов, которые распределены на поверхности пористых мембран, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются МКС, содержащие активные компоненты La—Ce, Pd—Co и Pd—Mn, проявив-

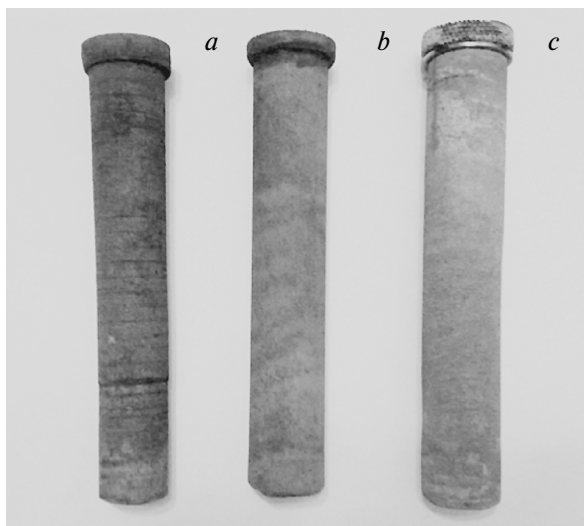


Рис. 1. Образцы керамических мембран различного состава, содержащих Co (a), Ni (b) и Fe (c).

шие наиболее высокую активность и селективность в процессах углекислотного и углекислотно-парового риформинга метана, легких углеводородов, спиртов и уксусной кислоты — первичных продуктов переработки биомассы^{4–7}.

Образцы МКС представляют собой термоустойчивые (>1000 °C) пористые (пористость ~40%) керамические мембранные носители пальчиковой конфигурации длиной 130 мм с внешним диаметром 15 мм и толщиной стенки 4 мм (рис. 1), изготовленные из высокодисперсных порошков Ni(86.4%)—Al(13.6%) методом СВС (см. лит.¹⁰) и модифицированные металлооксидными катализаторами¹¹.

Каталитический слой активных компонентов формировали во внутреннем объеме каналов мембран алкоксометодом на основе органических растворов металлокомплексных предшественников, содержащих La—Ce, Pd—Co и Pd—Mn.^{12,13}

Соотношение компонентов La—Ce-содержащей каталитической системы выбрано на основании данных литературы по исследованию углекислотного риформинга метана в традиционном реакторе с насыпным слоем катализатора La—Ce/MgO, проявившим наиболее высокую активность в углекислотном риформинге метана¹⁴.

С целью формирования каталитических покрытий на внутренней поверхности каналов мембраны маточные толуольные растворы металлокомплексных предшественников прокачивали через мембрану на лабораторной установке, присоединенной к вакуумному насосу. Затем через мембрану продували увлажненный нагретый воздух, просушивали в вакууме (1 Торр) и термически обрабатывали при температурах 300, 500 и 700 °C (рис. 2).

Чтобы увеличить удельную поверхность и уменьшить размер пор, перед формированием покрытия каталитически активных компонентов на внутренние стенки каналов мембраны наносили буферный слой оксида титана. Для этого через микроканалы мембраны прокачивали маточный коллоидный раствор *n*-бутилата титана, стабилизированный ацетилацетоном.

Количество нанесенного оксида титана контролировали по привесу мембраны после нанесения и термообработки. Операцию по нанесению повторяли 4–6 раз до образования покрытия, содержащего 3.2–3.5 мас.% оксида титана по отношению к массе исходной мембраны. После нанесения буферного слоя оксида титана на внутренней поверхности микроканалов формировали металлооксидное каталитическое покрытие.

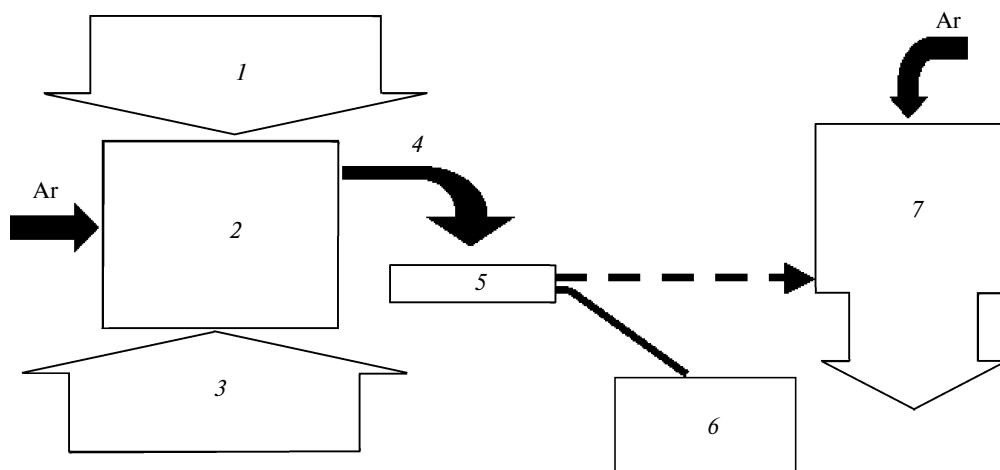


Рис. 2. Последовательность модификации внутренней поверхности каналов мембран каталитическим покрытием; 1 — предшественники, 2 — органический коллоидный раствор, 3 — растворитель, стабилизаторы золь, 4 — маточный раствор → гель, 5 — мембрана, 6 — вакуумный насос, 7 — муфельная печь (≤500–700 °C).

Каталитическую систему [La—Ce]—MgO формировали путем последовательного нанесения ацетилацетоната магния, стабилизированного в толуольном растворе моноэтанололамином. После термообработки магнийсодержащего покрытия на внутреннюю поверхность мембраны наносили маточный раствор хелатированных ацетилацетоном комплексов лантана и церия в метаноле. Затем мембрану сушили в вытяжном шкафу в токе влажного нагретого воздуха, вакуумировали при 80 °С (45 мин) и подвергали термообработке в муфельной печи для удаления органических фрагментов при 500 (30 мин), 600 (30 мин) и 700 °С (4 ч).

Для формирования Pd—M-содержащей каталитической системы (M = Co или Mn) во внутреннем объеме керамической мембраны использовали *n*-бутилат титана совместно с гомо- и гетерометаллическими ацетатными комплексами Pd—M(OAc)₄·H₂O, полученными по описанной выше методике^{12,13}.

Коллоидный раствор, содержащий предшественники каталитической Pd—M-системы, готовили следующим образом: *n*-бутилат титана в токе аргона разбавляли абсолютным толуолом в объемном соотношении 1 : 1 и стабилизировали ацетилацетоном, добавленным в эквивалентном соотношении. Полученную смесь перемешивали 30 мин при ~20 °С на магнитной мешалке.

Ацетатные комплексы в количестве, необходимом для получения оксидных Pd—M/TiO₂-систем, содержащих 2% Pd и 1% M по отношению к TiO₂ (табл. 1), растворяли в метаноле при ~20 °С. Полученные 2%-ные растворы биметаллических Pd-содержащих ацетатных комплексов в метаноле добавляли при перемешивании в токе аргона к стабилизированному раствору бутилата титана. Реакционную массу перемешивали 30 мин на магнитной мешалке в токе аргона. Таким образом были приготовлены маточные растворы Pd—Co- и Pd—Mn-содержащих компонентов, которые прокачивали через поры, модифицированные буферным покрытием оксида титана. После нанесения маточного раствора, содержащего комплексы активных компонентов, МКС подвергали термической обработке в режиме, аналогичном описанному выше для La—Ce-содержащей системы.

Содержание нанесенных металлосодержащих активных компонентов, определенное методами лазерного микроанализа и атомно-абсорбционной спектроскопии, представлено в таблице 1.

Структуру и состав МКС исследовали методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным рентгеновским анализом (РЭМ-ЭРА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (РФА), термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ), низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ) и ртутной порометрии.

Использовали растровый электронный микроскоп с энергодисперсионным рентгеновским анализатором «JEOL JSM-6700F». В качестве излучателя применяли ав-

тоэмиссионный кобальтовый катод (⁵⁷Co, *A* = 50 мКи). Ввиду того, что исследуемые образцы сами по себе обладают электронной проводимостью, их анализировали без специальной предварительной подготовки.

Тонкую структуру каталитических мембранных материалов изучали методом ПЭМ на трансмиссионном электронном микроскопе сверхвысокого разрешения «TOPCON EM-002B» с помощью гексаборид-лантанового филамента (LaB₆, *U*_{max} = 200 кВ). Для проведения данного анализа использовали малые сколы, полученные путем разрезания мембраны алмазной пилой с целью предотвращения разрушения поверхности образцов.

Фазовый состав образцов изучали на рентгеновской дифракционной установке «Bruker AXS D8 Advance», оснащенной детектором «Vantec» с графитовым монохроматором и высокоинтенсивным медным антикатодом (Cu-Kα-излучение, λ = 1.54 Å). На дифрактометре был установлен фокусирующий монохроматор Йоханссена, позволяющий получать излучение в узком диапазоне линии Kα₁ высокой интенсивности с возможностью анализа образцов в режиме как отражения, так и пропускания. Кристаллические фазы идентифицировали на основании электронной базы данных DIFFRAC^{plus} EVA.

Методом ТПВ изучали восстановительную способность оксидных фаз каталитически активных компонентов МКС. Для этого навеску образца массой 100 мг нагревали в токе водорода со скоростью 15 °С·мин⁻¹ в интервале температур 25—900 °С и далее по характеристическим пикам на основании калибровочных таблиц и справочных данных идентифицировали оксидные фазы металлов и рассчитывали их относительное содержание на поверхности.

Удельную поверхность исследовали методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота с помощью приборов «Thermo Scientific Sorptomatic 1990» и «Micromeritics TriStar 3000».

Размеры пор и их распределение по поверхности образца определяли методом ртутной порометрии согласно модели цилиндрических пор на прецизионном ртутном порозиметре «Micromeritics AutoPore IV».

Обсуждение полученных результатов

Данные ртутной порометрии и низкотемпературной адсорбции азота приведены в таблице 2. Видно, что буферный слой, сформированный в порах мембраны, существенно снижает эффективный диаметр пор и, следовательно, увеличивает удельную поверхность. Эффективный диаметр пор и пористость уменьшаются в ~2—4 раза (см. табл. 2), что может быть вызвано «разрыхленностью» структуры нанесенного оксида, полученного алкоксометодом на основе коллоидных растворов. Такое же изменение параметров пор было обнаружено ранее¹⁵ для металлокерамических мембран марки «Trumet», на внутренней поверхности которых алкоксометодом был сформирован каталитический слой сложного оксида с эмпирической формулой Cu_xTi_{1-0.5x}O_{2±δ}. Обнаружено¹⁵, что керамические мембраны обладают сравнительно большой (для металлов) удельной поверхностью, которая после нанесения небольшого количества катализатора также увеличивается в 2—4 раза. При этом средняя длина каналов остается прак-

Таблица 1. Содержание (*m* (мас. %)) первого (*m*₁) и второго (*m*₂) компонентов в МКС

<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂	<i>m</i> ₁ / <i>m</i> ₂
La	Ce	0.020/0.035
Pd	Co	0.014/0.007
Pd	Mn	0.015/0.008

* Масса мембраны ~100 г.

Таблица 2. Структурные параметры МКС

Образец, МКС	$d^*/\text{нм}$	Пористость (%)	Длина канала/мм	$S_{\text{sp}}/\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
Ni—Al-Мембранный носитель	224.9	38.0	0.3	0.08
[La—Ce]—MgO—TiO ₂ /Ni—Al	48.8	20.2	0.2	0.30
[Pd—Mn]—TiO ₂ /Ni—Al	88.0	12.9	0.2	0.16
[Pd—Co]—TiO ₂ /Ni—Al	58.8	16.2	0.3	0.35

* Средний диаметр пор.

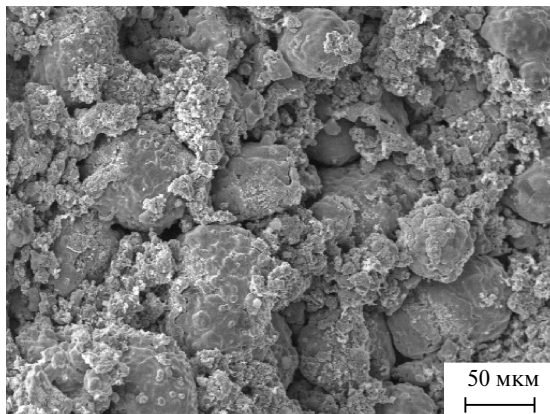


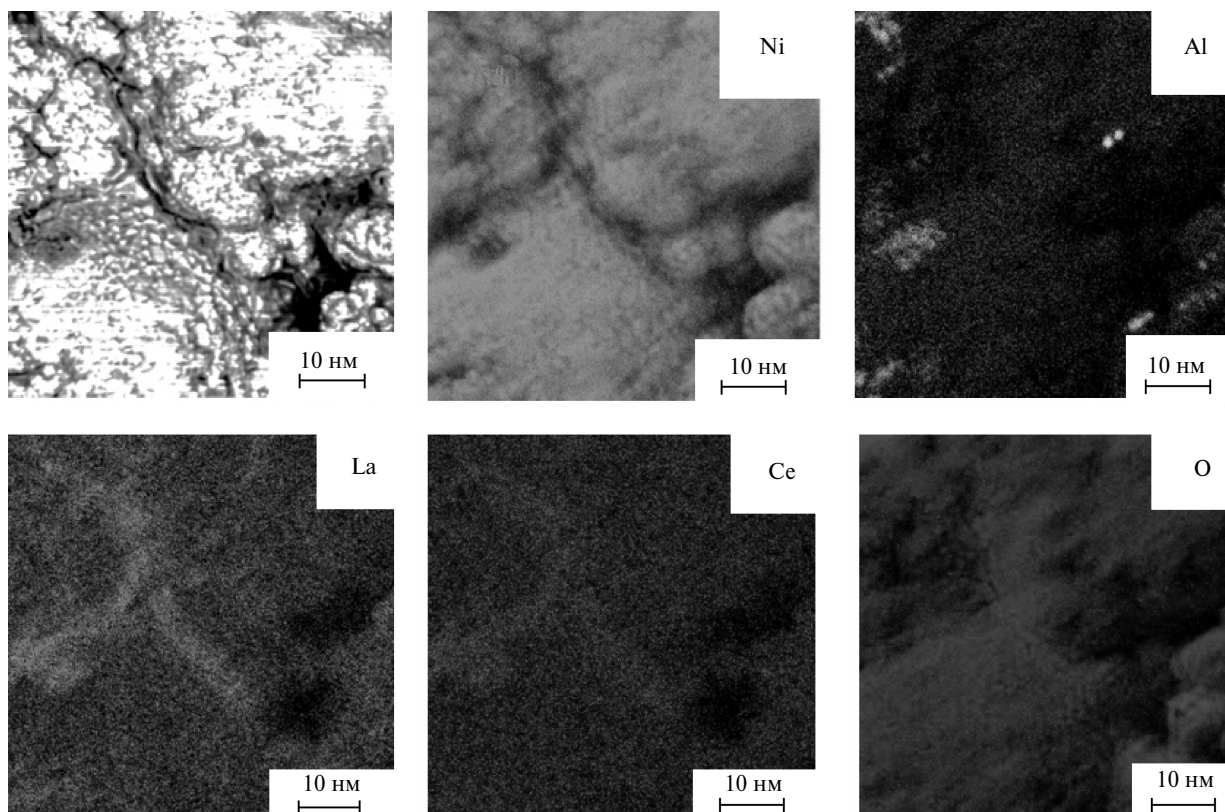
Рис. 3. Микрофотография поперечного среза образца пористой керамической мембраны.

тически неизменной, что, по всей вероятности, указывает на увеличение их извилистости.

Методом РЭМ-ЭРА исследованы морфология и элементный состав МКС. Поперечный срез образца

немодифицированной Ni—Al-мембраны представлен на рисунке 3. Как видно, ее пористая структура сформирована гранулами мелкого Al и более крупного по размеру Ni.

Как следует из микрофотографий РЭМ-ЭРА для модифицированных МКС, нанесенные каталитические компоненты равномерно распределены по поверхности исследуемых образцов. Присутствие структурного кислорода, который также распределен равномерно, указывает на то, что эти компоненты находятся в виде оксидов (рис. 4 и 5). Наличие на поверхности МКС кислорода в достаточно высокой концентрации подтверждает результаты термогравиметрического анализа поведения катализатора в процессе углекислотного риформинга метана и этанола^{4,5}. Было показано^{4,5}, что в процессе углекислотной конверсии первой стадией превращения органических субстратов является их парциальное и глубокое окисление поверхностным кислородом, которое приводит к понижению массы катализатора и образованию в газовой фазе CO, CO₂ и паров воды:

Рис. 4. Распределение элементов по поверхности МКС состава [La—Ce]—MgO—TiO₂/Ni—Al.

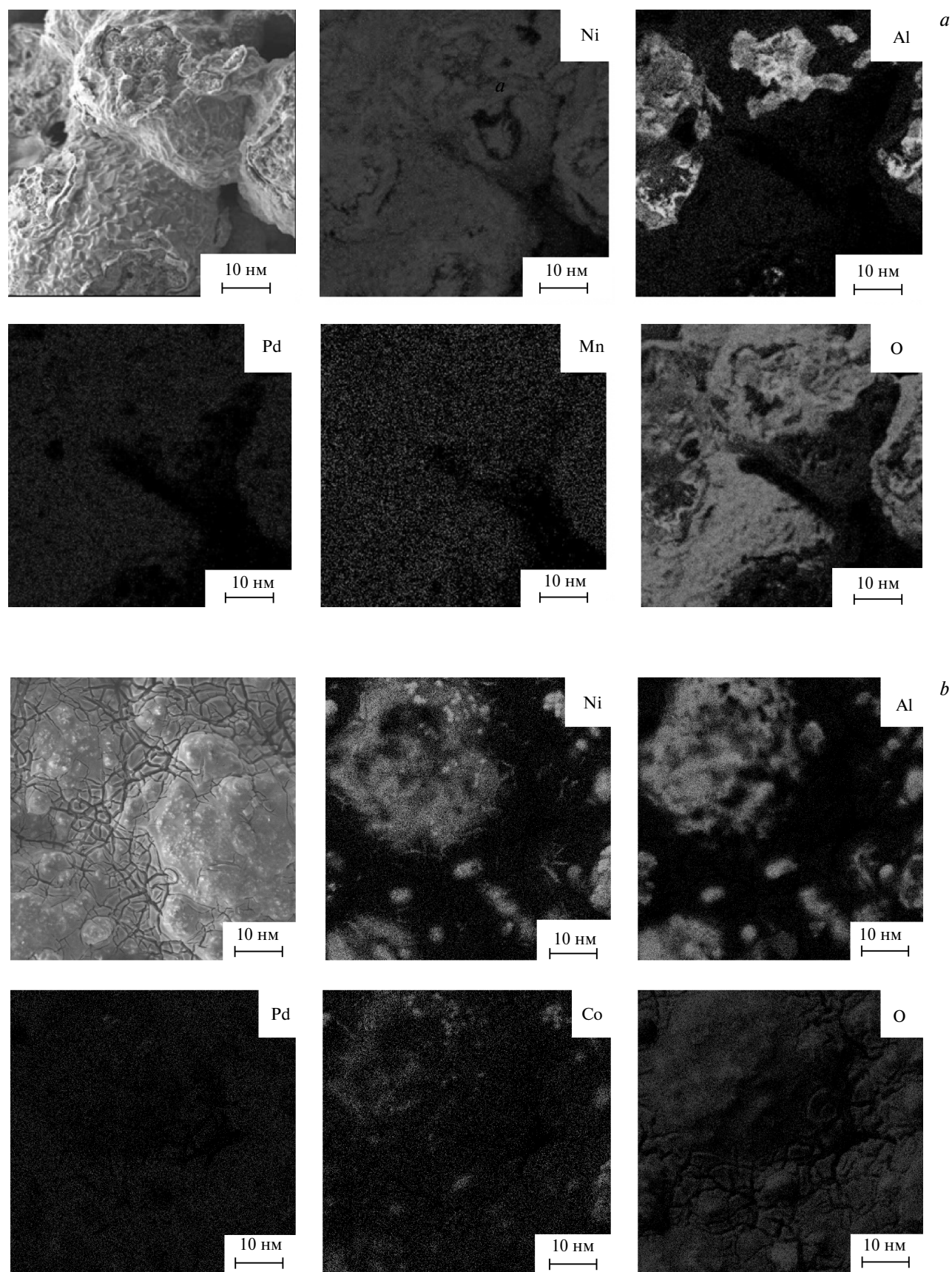


Рис. 5. Распределение элементов по поверхности МКС различного состава: [Pd-Mn]-TiO₂/Ni-Al (a) и [Pd-Co]-TiO₂/Ni-Al (b).

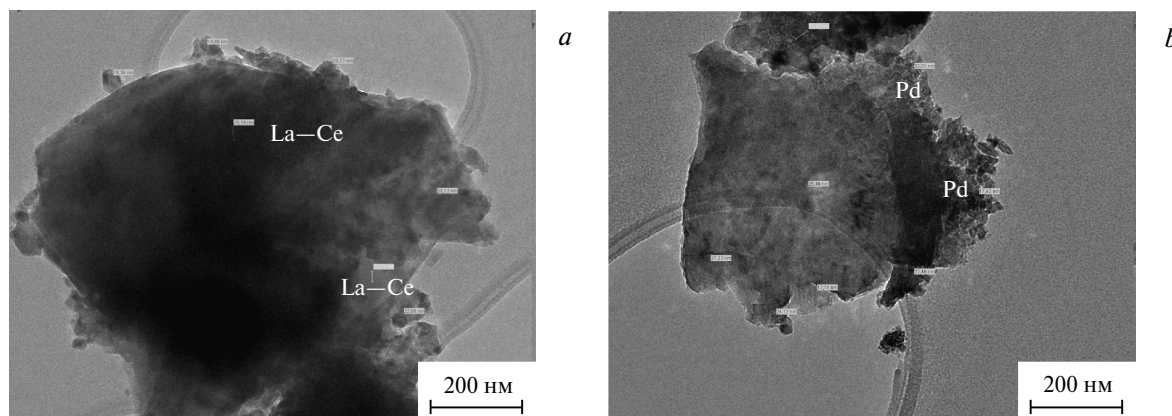
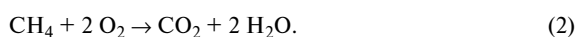
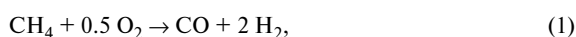


Рис. 6. Кластеры нанесенных La—Ce- (a) и Pd-содержащих катализаторов (b) на поверхности Ni—Al-мембраны (маркерами отмечены места проведения элементного анализа).



В результате исследования тонкой структуры материала мембранно-каталитических систем методом ПЭМ обнаружено, что усредненный размер кластеров нанесенных катализаторов приблизительно одинаков и составляет 15—20 нм (рис. 6).

Таким образом, формирование пористого буферного покрытия, состоящего из пористого TiO_2 , позволяет осуществить равномерное распределение однородных по размерам металлосодержащих активных компонентов. Алкоксометод, используемый для решения этой задачи, является весьма перспективным.

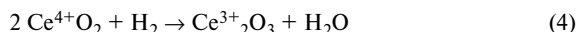
Поскольку исследуемые системы проявляют высокую активность в углекислотном, паровом, а также смешанном углекислотно-паровом риформингах углеводородов и спиртов с образованием водородсодержащего газа, методом ТПВ мы изучали возможные превращения активных компонентов в присутствии водорода.

Кривая ТПВ исходной Ni—Al-мембраны показана на рисунке 7. Как видно, исходный мембранный

Ni—Al-носитель практически не восстанавливается во всем интервале исследуемых температур, что указывает на весьма незначительную концентрацию оксидов на его поверхности.

Результаты ТПВ для МКС состава [La—Ce]— MgO — TiO_2 /Ni—Al представлены на рисунке 8.

На кривой ТПВ для La—Ce-содержащей системы прослеживаются три пика: первый — в области 450 °С, который согласно данным литературы соответствует восстановлению оксида никеля и переходу Ni^{2+}O в Ni^0 по реакции (3), второй и третий — в области температур 700—900 °С, который отвечает восстановлению оксида церия (Ce^{4+} в Ce^{3+}) по реакции (4)¹⁶.



Расчет относительного содержания оксидных фаз металлов на поверхности исследуемого образца показал, что в процессе ТПВ было восстановлено $1.34 \cdot 10^{-4}$ моля оксидов, из которых доля Ni^{2+}O $\sim 0.47 \cdot 10^{-4}$ моля (35%), а Ce^{4+}O_2 $\sim 0.87 \cdot 10^{-4}$ моля (65%).

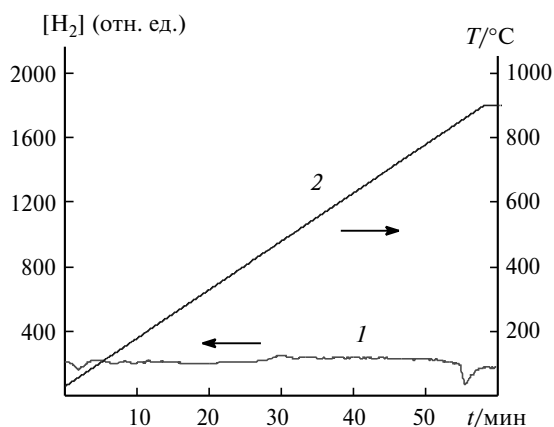


Рис. 7. Термопрограммированное восстановление Ni—Al-мембранного носителя: 1 — кривая ТПВ, 2 — кривая зависимости температуры от времени.

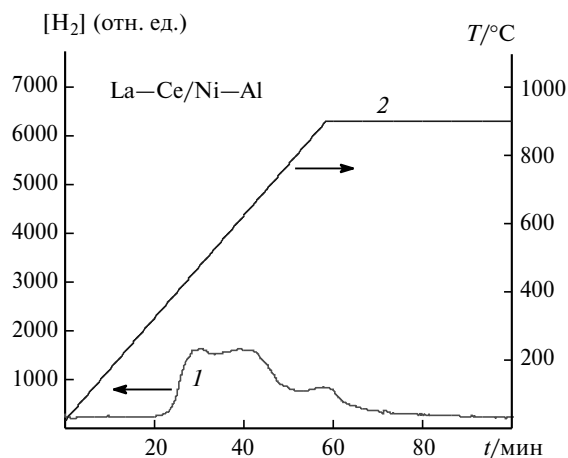
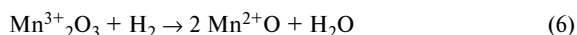


Рис. 8. Термопрограммированное восстановление МКС состава [La—Ce]— MgO — TiO_2 /Ni—Al: 1 — кривая ТПВ, 2 — кривая зависимости температуры от времени.

Оксидные фазы МКС состава $[\text{Pd—Mn}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$ восстанавливаются в области температур 350–650 °С, что соответствует восстановлению оксида никеля и палладия ($\text{Ni}^{2+}\text{O} \rightarrow \text{Ni}^0$, $\text{Pd}^{2+}\text{O} \rightarrow \text{Pd}^0$)¹⁷. Пик, появляющийся в интервале температур 750–900 °С, согласно данным литературы, скорее всего, относится к восстановлению оксида марганца ($\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}^{2+}\text{O}$)¹⁸ (рис. 9).

Термовосстановление рассматриваемых оксидов протекает в соответствии с реакциями (3), (5) и (6).



Таким образом, за время эксперимента было восстановлено $6.58 \cdot 10^{-5}$ моля оксидных фаз поверхности, из которых на Ni^{2+}O и Pd^{2+}O в сумме приходится $\sim 3.98 \cdot 10^{-3}$ моля (78%), а на $\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3 \sim 1.44 \cdot 10^{-5}$ моля (22%).

На кривой восстановления МКС состава $[\text{Pd—Co}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$ наблюдаются четыре пика (рис. 10).

Первый, в области 450 °С, относится к восстановлению оксида никеля(II) по реакции (3), два последующих в области 500–700 °С соответствуют восста-

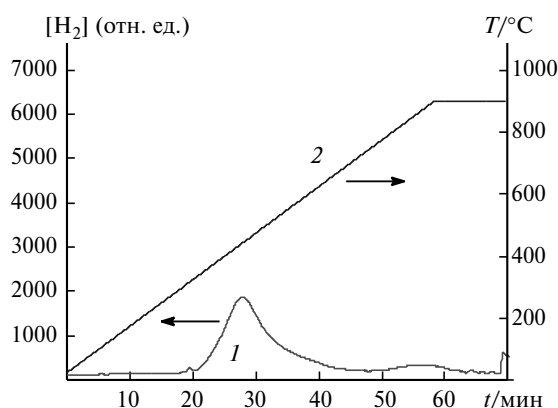


Рис. 9. Термопрограммированное восстановление МКС состава $[\text{Pd—Mn}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$: 1 — кривая ТПВ, 2 — кривая зависимости температуры от времени.

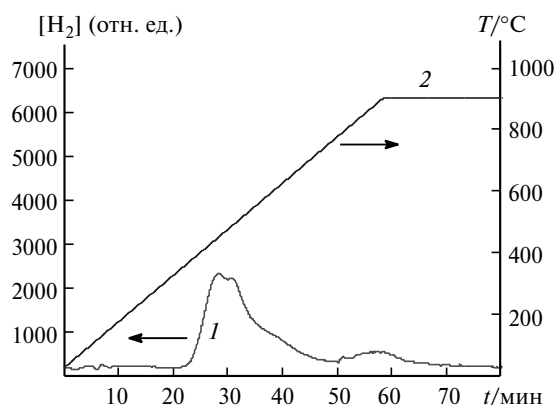
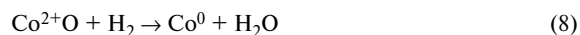
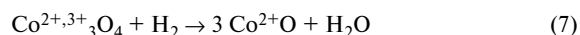
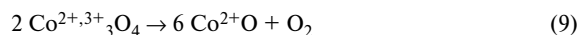


Рис. 10. Термопрограммированное восстановление МКС состава $[\text{Pd—Co}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$: 1 — кривая ТПВ, 2 — кривая зависимости температуры от времени.

новлению оксида палладия(II) по реакции (5) и оксида кобальта со смешанной валентностью Co_3O_4 ($\text{Co}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Co}^{\text{III}}_2\text{O}_3$), протекающего, согласно данным литературы¹⁹, двустадийно.



Четвертый пик, в области 900 °С, вероятно, соответствует термическому разложению невосстановленного смешанного оксида кобальта ($\text{CoO} \cdot \text{Co}_2\text{O}_3$)²⁰ с последующим взаимодействием выделившегося кислорода с водородом и образованием воды по реакциям (9) и (10).



Оксид кобальта(II), получившийся по реакции (9), довосстанавливается до металлического состояния согласно реакции (8)¹⁹.

Количественный анализ содержания оксидных фаз на поверхности исследуемого образца показал, что в ходе эксперимента было восстановлено $\sim 0.9 \cdot 10^{-4}$ моля оксидов. Оксиды присутствующих металлов восстанавливаются в весьма близких интервалах температур, а также многостадийно, как в случае со сложным оксидом кобальта. Поэтому оценить содержание отдельных оксидов данной МКС невозможно даже приблизительно.

Согласно результатам РФА мембранный материал состоит в основном из AlNi_3 кубической структуры и металлического никеля. Не исключено также присутствие карбида никеля (NiC) и свободного углерода (рис. 11).

В структурах МКС составов $[\text{La—Ce}]\text{—MgO—TiO}_2/\text{Ni—Al}$, $[\text{Pd—Mn}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$ и $[\text{Pd—Co}]\text{—TiO}_2/\text{Ni—Al}$ никель присутствует главным образом в виде кубического NiO (рис. 12). Данная рентгенограмма в основном похожа на рентгенограммы всех трех образцов МКС и отражает состав мембранного носителя. Наноразмерные фазы металлооксидных каталитических компонентов, идентифицированные

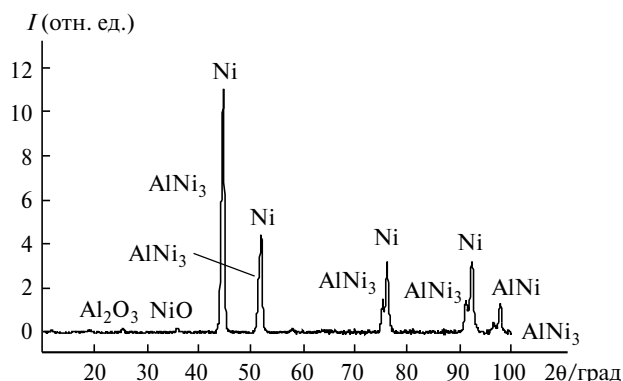


Рис. 11. Рентгенограмма Ni—Al -мембранного носителя.

методами РЭМ-ЭРА и ПЭМ, с помощью РФА обнаружить не удалось. Очевидно, их содержание очень мало, а дисперсность фаз слишком велика для идентификации методом РФА.

Как следует из результатов структурных исследований, в исходной мембране практически отсутствует фаза оксида никеля. Данные ТПВ и рентгеновской дифракции свидетельствуют о формировании фазы оксида никеля после формирования высокодисперсных оксидных фаз. Фаза NiO, по всей вероятности, образуется в результате твердофазных превращений между нанесенными оксидами металлов и поверхностью исходной мембраны на стадии термической обработки МКС в процессе приготовления металлооксидных катализаторов.

Формирование высокодисперсных фаз оксидов металлов приводит к заметному изменению структуры пор МКС: уменьшению эффективного диаметра пор и повышению их удельной поверхности — к так называемой «извилистости». Ранее на примере сложных оксидов состава $\text{Cu}_x\text{Ti}_{1-0.5x}\text{O}_{2\pm\delta}$, формируемых в порах металлокерамической мембраны в качестве активных компонентов окисления CO, было показано, что объем оксидной фазы, полученной с помощью алкоксометода, который оценен по данным о проницаемости, в 3–4 раза превышает объем, полученный на основе результатов определения плотности наносимого материала¹⁵. Поэтому эффективный усредненный размер пор оказался существенно ниже, чем ожидалось с учетом данных расчетов¹⁵.

Керамические мембраны, полученные методом СВС, содержат до 10^7 пор на 1 см^2 поверхности с эффективным диаметром до 3 мкм. После их модификации высокодисперсными металлосодержащими наноразмерными активными компонентами открытые поры мембран могут рассматриваться как «ансамбль» нанореакторов. В каналах пористой мембраны доля поверхности наноразмерных активных компонентов существенно выше, чем у гранул катализаторов, загруженных в традиционный проточный реактор. Ранее на основании теоретического анализа газообразного транспорта в порах мембран, модифицированных дисперсными системами, было сделано заключе-

ние о повышенном вкладе поперечной диффузии субстратов в массообмен²¹. Возросшая дисперсность активных компонентов наряду с ограниченным объемом каналов, в которых они распределены, по всей вероятности, облегчают доступность активных центров для газообразных молекул субстратов, обеспечивая благоприятные условия для интенсификации каталитических процессов риформинга.

Алкоксометод, используемый в настоящей работе, представляет собой эффективный способ формирования гибридных МКС, которые содержат наноразмерные металлооксидные катализаторы, равномерно распределенные во внутреннем объеме микроканалов пористой мембраны.

Одной из важнейших тенденций развития каталитической химии является разукрупнение химических производств с целью улучшения мониторинга и, следовательно, повышения уровня экологической безопасности. В этом контексте создание мембранно-каталитического модуля, проявляющего высокую активность в процессах риформинга углеводородов и основных продуктов биомассы, — перспективный подход к созданию малогабаритных мобильных установок скоростного получения синтез-газа для процессов нефтехимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам при Президенте Российской Федерации (программа государственной поддержки ведущих научных школ РФ, грант НШ-10.2010.10), фонда CNRS, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00777-а) и гос. контракта № 16.516.11.6141.

Список литературы

1. R. A. Sheldon, *Тез. докл. Междунар. науч. конф. «Europacat IX» (Саламанка, Испания, 30 августа—4 сентября 2009 г.)*, Саламанка, 2009, 107.
2. R. M. Baldwin, *Тез. докл. Междунар. науч. конф. «9th Novel Gas Conversion Symposium C₁—C₄ Chemistry from Fossil to Bio Resources» (Лион, Франция, 30 мая—3 июня 2010 г.)*, Лион, 2010, 23.
3. С. Д. Варфоломеев, И. И. Моисеев, Б. Ф. Мясоедов, *Вестн. Рос. акад. наук*, 2009, **79**, 595.
4. М. В. Цодиков, А. С. Федотов, В. В. Тепляков, Д. Руазар, В. Н. Корчак, В. Ю. Бычков, В. И. Уваров, И. И. Моисеев, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2011, **54** [*Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, 2011, **60**, 55].
5. М. В. Цодиков, А. В. Чистяков, Ф. А. Яндиева, В. В. Жмакин, А. Е. Гехман, И. И. Моисеев, *Катализ в промышленности*, 2010, **5**, 155.
6. A. Fedotov, V. Zhmakin, M. Tsodikov, I. Moiseev, *Тез. докл. Междунар. науч. конф. «First Workshop of COST Action CM0903 “Utilisation of Biomass for Sustainable Fuels and Chemicals (UBIOCHEM)”» (Кордова, Испания, 13—15 мая 2010 г.)*, Кордова, 2010, 25.
7. М. В. Цодиков, А. С. Федотов, В. В. Жмакин, К. Б. Голубев, В. Н. Корчак, В. Н. Бычков, Н. Ю. Козицына, И. И. Моисеев, *Мембраны и мембранные технологии*, 2011, **1**, № 2, 1.

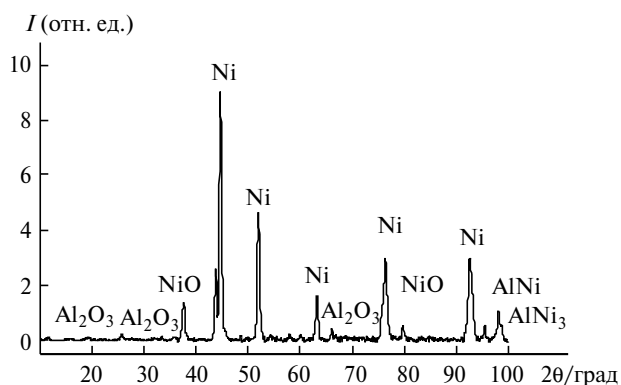


Рис. 12. Рентгенограмма МКС состава [La—Ce]—MgO—TiO₂/Ni—Al, [Pd—Mn]—TiO₂/Ni—Al и [Pd—Co]—TiO₂/Ni—Al.

8. А. А. Хасин, *Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева*, 2003, **47**, 69; 36 [*Mendeleev Chem. J. (Engl. Transl.)*, 2003, **47**].
9. F. Kapteijn, J. J. Heiszwolf, T. A. Nijhuis (Xander), J. A. Moulijn, *Ind. Catal., DelftChemTech*, 1999, **3**, 24.
10. В. И. Уваров, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов, Пат. РФ № 2175904, B22F3/10, B22F3/23, C22C1/08 — 2001; *Бюл. изобрет.*, 2001, № 32.
11. М. В. Цодиков, В. В. Тепляков, А. С. Федотов, О. В. Бухтенко, Т. Н. Жданова, В. И. Уваров, И. П. Боровинская, И. И. Моисеев, Пат. РФ № 2325219, B01D 71-02, C01B 3/38, 2008; *Бюл. изобрет.*, 2008, № 15.
12. N. Yu. Kozitsyna, S. E. Nefedov, F. M. Dolgushin, N. V. Cherkashina, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta*, 2006, **359**, 2072.
13. N. S. Akhmadullina, N. V. Cherkashina, N. Yu. Kozitsyna, I. P. Stolarov, E. V. Perova, A. E. Gekhman, S. E. Nefedov, M. N. Vargaftik, I. I. Moiseev, *Inorg. Chim. Acta*, 2009, **362**, 1943.
14. A. G. Dedov, A. S. Loktev, I. I. Moiseev, A. Aboukais, J.-F. Lamonier, I. N. Filimonov, *Appl. Catal.*, 2003, **245**, 209.
15. М. В. Цодиков, В. В. Тепляков, М. И. Магсумов, Е. И. Школьников, Е. В. Сидорова, В. В. Волков, Ф. Каптейн, Л. Гора, Л. И. Трусков, В. И. Уваров, *Кинетика и катализ*, 2006, **47**, 29 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2006, **47**].
16. N. Kakuta, S. Ikawa, T. Eguchi, K. Murakami, H. Ohkita, T. Mizushima, *J. Alloys Comp.*, 2006, **408—412**, 1078.
17. C. Amorim, M. A. Keane, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2008, **83**, 662.
18. M. E. Posin, *Techol. Mineral Salts*, 1974, **4**, Part 2.
19. H. Karaca, J. Hong, P. Fongarland, P. Roussel, A. Griboval-Constant, M. Lacroix, K. Hortmann, O. V. Safonova, A. Y. Khodakov, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 788.
20. N. Norman, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Pergamon, Oxford—Greenwood, 1997, 1118.
21. И. М. Курчатов, Н. И. Лагунцов, М. В. Цодиков, А. С. Федотов, И. И. Моисеев, *Кинетика и катализ*, 2008, 121 [*Kinet. Catal. (Engl. Transl.)*, 2008].

Поступила в редакцию 20 апреля 2011;
после доработки — 19 июля 2011