

## ПЕРОВСКИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА. КРАТКИЙ ОБЗОР

Н. Худайбергенов<sup>1\*</sup>, Г. Ергазиева<sup>1,2</sup>, К. Досумов<sup>1</sup>, М. Анисова<sup>1</sup>, М. Мамбетова<sup>1,2</sup>,  
Н. Макаева<sup>1,2</sup>, К. Алиев<sup>2</sup>, А. Мендибай<sup>2</sup>, М. Атаманов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

### АННОТАЦИЯ

В настоящем обзоре были проанализированы современные исследования влияния природы перовскитных каталитических систем на углекислотную конверсию метана (УКМ) и обсуждены возможные пути усовершенствования перовскитных катализаторов для производства синтез-газа из двух парниковых газов (CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>). Установлено, что свойства и каталитическая активность перовскитных Ni, Fe, Co, La содержащих катализаторов варьируются в зависимости от используемого метода синтеза и присутствия промоторов, таких как ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O и MgO. Показано, что наноструктурированные перовскитные катализаторы с дисперсными наночастицами металлов активной фазы обладают высокой реакционной способностью и устойчивы при повышенных температурах. Показано, что перовскиты LaNiO<sub>3</sub> являются высокоэффективными катализаторами УКМ, а использование La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> в качестве прекурсора приводит к высокой каталитической активности. Перовскиты SrZrRuO<sub>3</sub> показали высокую активность даже в экстремальных условиях высокой объемной скорости, что делает их перспективными катализаторами для УКМ. Различные катализаторы на основе перовскита демонстрируют высокие каталитические характеристики и стабильность в течение длительного времени без коксообразования. В целом из литературного обзора следует, что необходимы дальнейшие исследования, чтобы оптимизировать физико-химические характеристики перовскитных катализаторов для УКМ. Катализаторы на основе перовскита потенциально могут сыграть значительную роль в сокращении выбросов парниковых газов – метана и углекислого газа.

*Ключевые слова:* Углекислотная конверсия метана, перовскитные катализаторы, синтез-газ.

### 1. Введение

Энергия является ключевым элементом нашей повседневной жизни [1]. Растущий спрос на энергию неизбежно приведет к тому, что все больше ископаемых ресурсов будет использоваться для электростанций, которые являются основными источниками выбросов парниковых газов [2].

Углекислый газ является одним из вредных парниковых газов, который способствует изменению климата. Учитывая важность этой концепции, страны должны принять эффективные меры по сокращению выбросов CO<sub>2</sub>. По данным Межправительственной группы экспертов по изменению климата, глобальное потепление может быть ограничено 1,5 °C к 2100 году, если выбросы CO<sub>2</sub> снизятся до нуля к середине века. Ис-

пользование атмосферного CO<sub>2</sub> для производства продуктов с добавленной стоимостью приобрело все большее значение за последнее десятилетие [3]. Легкие алканы (т.е. метан, этан, пропан и бутан) могут использоваться для конверсии CO<sub>2</sub> с целью получения синтез-газа, который представляет собой ключевой прекурсор для производства топлив с высшими углеводородами посредством синтеза Фишера-Тропша.

Конверсия метана с диоксидом углерода (уравнение 1), также известная как углекислотная конверсия метана, на протяжении десятилетий привлекает все большее внимание, особенно в контексте обязательств по углеродной нейтральности во всем мире [5].



\*Ответственный автор  
E-mail: nur\_kudaibergen@mail.ru (Н. Худайбергенов)

Реализация этой реакции не только снижает парниковый эффект, но и способствует синтезу топлива. Реакция УКМ представляет собой удобный метод одновременного снижения выбросов двух вредных парниковых газов – двуокиси углерода и метана [6]. Очень важно обратить внимание на элементарные стадии активации и превращения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, этот процесс имеет большое значение и заслуживает изучения с научной и промышленной точек зрения [7].

Риформинг природного газа на самом деле является риформингом метана, в котором используются катализаторы. Драгоценные металлы всегда были востребованы в качестве катализаторов, но высокие цены и ограниченные запасы сдерживали широкомасштабное применение. С другой стороны, никель, как более дешевый переходный металл, является хорошим кандидатом, поскольку он проявляет аналогичную активность. К сожалению, катализаторы на основе никеля подвержены быстрой дезактивации катализатора из-за отложения углерода. Следовательно, при промышленном применении катализаторов на основе никеля важно разработать эффективные стратегии повышения устойчивости к отложению углерода [8].

Оксиды перовскита в настоящее время привлекают большое внимание исследователей. К этому классу материалов с уникальной структурой относятся солнечные батареи [9, 10], керамические мембраны [11] и гетерогенные катализаторы [12]. Считается, что идея использования оксидов перовскита в качестве гетерогенных катализаторов возникла еще в 1950-х годах.

Авторы работы [13] сообщили, что некоторые перовскиты, такие как  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  и  $\text{LaFeO}_3$ , активно катализируют конверсию  $\text{CO}_2$ . С тех пор исследования перовскита как катализатора или предшественника катализатора бурно развиваются. Катализаторы на основе перовскита также продемонстрировали многообещающие применения для риформинга благодаря большому количеству опубликованной литературы [14]. Использование перовскитов для риформинга метана, этанола, смолы и т.д. частично рассматривалось в предшествующей литературе [15].

Мы предполагаем, что наш анализ сможет помочь ученым добиться прогресса в исследованиях и производстве катализаторов для углекислотной конверсии метана, обладающих наиболее значительной каталитической активацией и стабильностью.

## 2. Углекислотная конверсия метана

Углекислотная конверсия метана обладает огромными возможностями для внесения вклада в текущие усилия, направленные на устойчивое энергетическое будущее. Эндотермическая природа УКМ требует высоких рабочих температур для свершения значительных конверсий, как правило от  $650\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  [16]. К сожалению, УКМ все еще никак не считается созревшим промышленным процессом, несмотря на его большой экологический потенциал [17]. Высокие рабочие температуры и связанные с ними дезактивационные явления катализаторов являются самыми большими препятствиями. Паровой риформинг, частичное окисление или автотермический риформинг метана считаются преобладающими технологиями производства синтез-газа из метана в индустриальной ступени, однако они в основном дают продукты, богатые водородом. Напротив, из-за введения дополнительного источника углерода УКМ приводит к синтез-газу с высоким содержанием  $\text{CO}$ , полезному для некоторых последующих процессов (например, производство уксусной кислоты) [18]. Таким образом, заинтересованность к УКМ по-прежнему растет, а также нужны последующие исследования с целью извлечения результативных каталитических использованных материалов, стабильных при требуемых рабочих температурах.

В таблице 1 представлены различные стадии превращения реакционной системы УКМ. Как видно из таблицы 1, УКМ представляет собой высокоэндотермический процесс, но при этом возможно множество одновременных побочных реакций. Эффект побочной реакции можно свести к минимуму при высоких температурах реакции или высоком соотношении  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  во входящих реагентах [19]. Однако более высокие соотношения  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  ( $>1$ ) увеличивают дезактивацию за счет крекинга метана и отложения углерода (стадия №3) [20]. Большие температуры реакции УКМ также облегчают одновременную реакцию обратной конверсии водяного газа (стадия №2), которая имеет тенденцию повышать соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  до ожидаемого значения  $1/1$  [21], затем ухудшать соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  [22].

В период процесса реакции монооксид углерода, образующийся при УКМ, будет диспропорционировать с образованием углеродистых отложений. В обстоятельствах нехватки кислорода метан и углекислый газ не могут быть полностью преобразованы в синтез газ.

**Таблица 1.**  
Основные реакции углекислотной конверсии метана

| № стадии | Реакция                                  | Уравнение реакции   | $\Delta H_{298K} / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$ |
|----------|--|---|---|
| 1        | УКМ                                      | $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{CO}$                    | 247,3   |
| 2        | Обратная реакция конверсии водяного газа | $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ | 41,0  |
| 3        | Диспропорционирование угарного газа      | $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$                       | -171,0  |
| 4        | Крекинг метана                           | $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$                      | 75,0  |

Таким образом, реакции стадий 3 и 4 в таблице 1 считаются главными источниками отложения углерода в реакции УКМ, что и воздействует на каталитическую результативность. Поэтому крайне важно разработать катализаторы с высокой каталитической активностью, а также мощными антикокующими свойствами.

На рисунке 1 представлен график термодинамического баланса УКМ в зависимости от температуры реакции при давлении 1 атм. Расчеты равновесного состава ограничивались газовой фазой, включающей  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также твердой фазой, содержащей  $\text{C}$ .

Эти графики демонстрируют, что образование нежелательного углерода является термодинамически положительным, что, вероятно, дезактивирует катализатор. Это остается самой большой проблемой в УКМ. Однако содержание углерода становится ограниченным только при высоких температурах – 800-1000 °С [25]. Данное температурное ограничение можно снизить, применив катализаторы с высокой каталитической активностью.

В работе [26] углекислотную конверсию метана исследовали с использованием благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru и Ir) из-за присущей им стойкости к отложению кокса. При риформинге

метана с  $\text{CO}_2$  эти катализаторы показали превосходную кокостойкость, чем Ni и Co, но при этом их активность была ниже. Катализаторы на основе никеля имеют все шансы уменьшить энергию активации, а также понизить температуру взаимодействия метана и диоксида углерода. Однако отложение углерода, возникающее из-за разрыва взаимосвязи C–H, дезактивирует катализатор на основе Ni и препятствует процессу реакции УКМ [27, 28].

В последние десятилетия большое внимание уделяется катализаторам на основе перовскита. Как показано на рисунке 2, количество публикаций о перовските по УКМ с каждым годом заметно увеличивается.

Следует отметить, что фактически перовскит может использоваться не как катализатор непосредственно, а как предшественник катализатора. Его широкое применение в УКМ можно объяснить тем фактом, что после восстановления образуется катализатор с сегрегированными активными металлами, равномерно закрепленными на матрице невосстановленных оксидов. В следующих разделах представлены применение катализаторов на основе перовскита для УКМ, а также последние разработки в этой области.

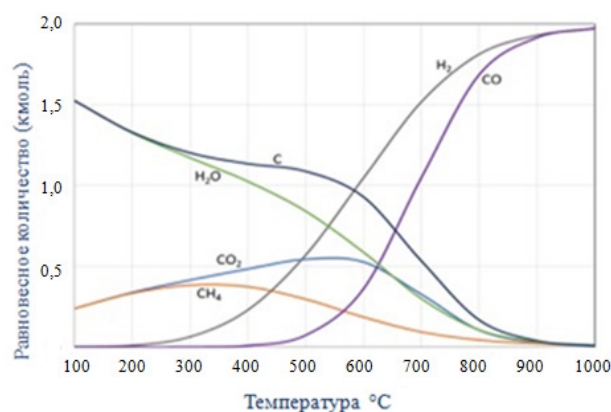


Рис. 1. Равновесный состав с температурой при условии, что начальная подача 1 кмоль каждого реагента,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , углерода в твердой фазе [24]

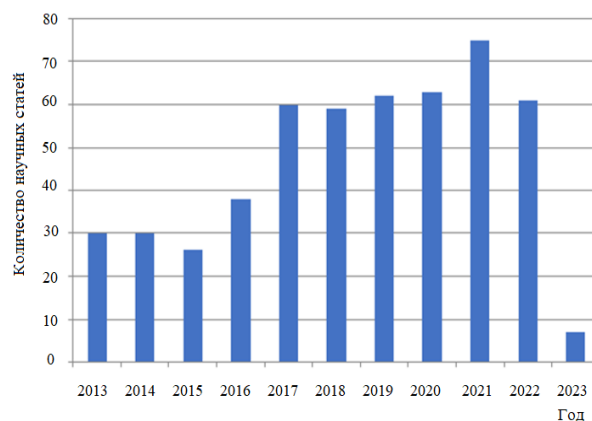


Рис. 2. Количество научных работ с ключевыми словами «перовскит», «углекислотная конверсия метана» (данные использованы из базы Web of Science)

### 3. Перовскиты

Перовскитные материалы обладают единой структурной формулой  $ABX_3$ , где «А» и «В» относятся к катионам, а «Х» является анионом. Катион в положении «А» немного больше, чем катион «В» («А» – это ионы щелочных, щелочноземельных, а также редкоземельных металлов, «В» предполагает собой частицы переходного металла 3d, 4d либо 5d, а «Х» могут быть  $O^{2-}$ , I, Br, а также ионы Cl). В совокупности установлено, что обычная кубическая структура представляет собой безупречный перовскит, в котором 6-кратно скоординированные ионы «В» и «Х» формируют октаэдрическую единицу  $BX_6$ , и эти октаэдрические единицы  $BX_6$  создают трехмерную расширенную сетчатую систему за счет соединения всех углов [29].

$A_2BO_4$  оксиды называются перовскитоподобными материалами из-за чередующихся слоев  $ABO_3$  и  $AO$ , расположенных в их текстуре. На рисунке 3 представлены типичные структуры решетки – структуры перовскита. Перовскиты с различными свойствами могут быть получены благодаря правильному выбору катионов «А» и «В», соответствующих структуре, а также путем изменения валентного состояния катионов переходных металлов (катионов «В») [30]. Как правило, в перовскитовом каркасе ионные радиусы участков «А» и «В» превышают 0,09 нм и 0,051 нм соответственно, где позиция «В» является каталитически активным участком, а позиция «А» играет основную роль поддержки. Идеальная структура перовскита получается, если выполняется следующее соотношение между ионными радиусами:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2)$$

где  $r_A$ ,  $r_B$  и  $r_O$  – радиусы ионов «А», «В» и кислорода соответственно.

Однако часто наблюдается отклонение от идеальной структуры, при этом наиболее популярными считаются орторомбические, а также ромбоэдрические искажения.

Теоретически перовскитная структура все еще формируется, в случае, если показатель стабильности «t» находится в диапазоне от 0,75 до 1, вместе с орторомбическими, а также ромбоэдрическими искажениями [31]. При значениях «t» ниже 0,75 формируются другие структуры, подобные как тригональные, моноклинические и т.д. При значениях «t» более 1 появляются гексагональ-

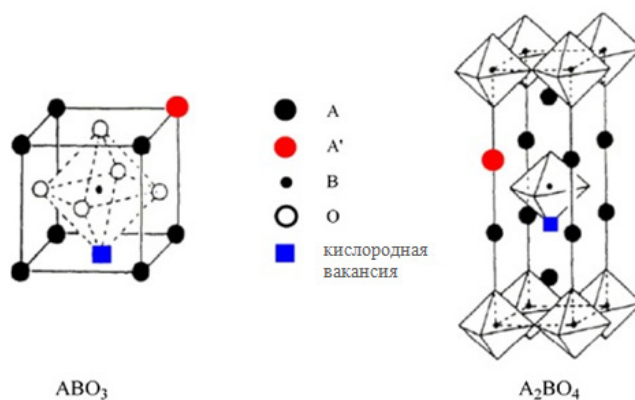


Рис. 3. Графическое изображение решетчатых структур перовскита  $ABO_3$  и  $A_2BO_4$  [33]

ные и тригональные структуры [32]. Коэффициент допуска «t» определяется уравнением:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\{\sqrt{2}(r_B + r_O)\}} \quad (3)$$

Замена позиций «А» (к примеру, Ca, Ba либо Sr) подавляет отложение углерода не только за счет увеличения числа кислородных вакансий, но и из-за обеспечения лучшей способности адсорбировать  $CO_2$  за счет увеличения основности перовскита, когда щелочноземельный металл вставляется в позицию «А». Замена металла в положении «В» на железо, кобальт, хром, медь или другие металлы в перовскитном катализаторе повышает структурную стабильность и каталитическую активность оксидов за счет синергетического эффекта [34].

Для приготовления катализаторов, препятствующих спеканию, широко используется предшественник перовскита. В работе [35] исследование морфологии перовскитного катализатора показало, что средний размер частиц Ni в восстановленном  $LaNiO_3$  составляет 15 нм, а в восстановленном  $La_2NiO_4$  – 7 нм (рис. 4). После проведения реакции УКМ в течение 15 ч первый вырос до 18 нм, а второй стал 10 нм. Тогда как 17% Ni/ $La_2O_3$  катализатор, полученный пропиткой, подвергался сильному спеканию и после реакции УКМ размер частиц Ni достигал 100 нм. Таким образом, доказано, что одним из преимуществ использования перовскита в качестве прекурсора является то, что сильное взаимодействие между Ni и  $La_2O_3$  может препятствовать спеканию металла.

Прекурсоры сложных оксидных катализаторов, такие как перовскиты ( $ABO_3$ ), при восстановлении приобретают хорошо диспергированную, стабильную каталитическую систему с частицами

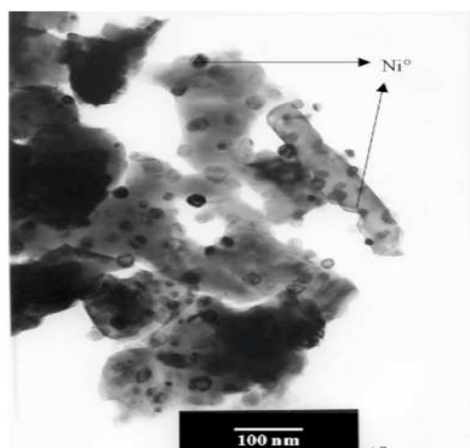


Рис. 4. ПЭМ изображение Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после восстановления предшественника LaNiO<sub>3</sub> при 700 °С [35]

активного металла. Данная устойчивая система металл/носитель, полученная восстановлением оксидов перовскита, в значительной степени способствует предотвращению образования углерода в реакциях превращения метана, в частности, в реакциях риформинга. До 1990-х годов не проводилось значительных исследований реакций УКМ с использованием перовскитных катализаторов. Значительная часть исследований окислительной конверсии метана наперовскитных катализаторах была связана с частичным и полным окислением, включая окислительное сочетание. Наряду со структурной стабильностью замещенные перовскитные катализаторы обладают высокой кислородной подвижностью, что играет важную роль в снижении отложений углерода на катализаторах в ходе реакций риформинга [24].

### 3.1 Синтез перовскитов

Известно [34-36], что размер частиц, пористость, текстурные характеристики оказывают влияние на функциональные свойства перовскитов. На физико-химические характеристики перовскитов сильное влияние оказывает метод их синтеза. Перовскитные материалы могут быть синтезированы с использованием различных методов, таких как твердофазный синтез, золь-гель синтез, гидротермальный синтез, соосаждение, обратная микроэмульсия и автосжигание. На рисунке 5 представлены наиболее распространённые способы синтеза перовскитов.

#### 3.1.1 Керамический метод

Перовскиты могут быть синтезированы с использованием твердофазной реакции или проце-

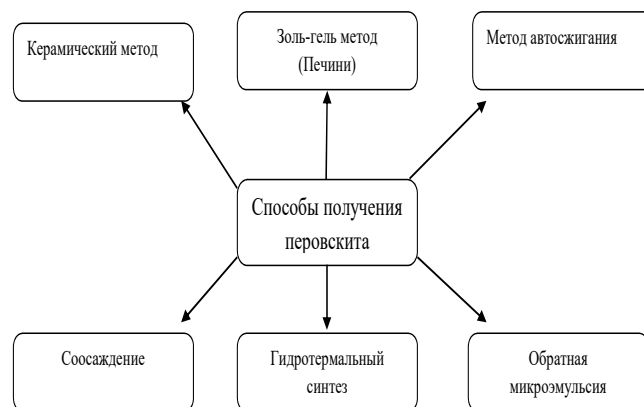


Рис. 5. Способы получения перовскита

дур синтеза из раствора. Твердофазную реакцию также называют керамическим путем, поскольку это наиболее распространенный метод синтеза керамических соединений. Этот синтез основан на механическом смешении оксидов или карбонатов с последующим прокаливанием при высоких температурах, обычно выше 1000 °С. Процесс прокаливания имеет решающее значение, поскольку он обеспечивает подвижность катионов через кристаллические зерна, что приводит к образованию структуры перовскита и влияет на свойства конечного материала. Основными недостатками этого метода являются высокие требуемые температуры, часто низкая скорость реакции, возможное укрупнение зерен из-за высокой температуры и продукты, которые могут содержать трудно отделяемые примеси [36].

#### 3.1.2 Золь-гель метод (Печини)

Для преодоления недостатков твердофазных реакций появился ряд растворных методов, включая золь-гель методы, гидротермальный синтез и соосаждение. Золь-гель метод предполагает гидролиз (образование золя) и конденсацию (образование геля) алкоксидов металлов с последующим старением геля, сушкой и прокаливанием для удаления остаточных органических компонентов и гидроксильных групп. В области получения перовскитов традиционный золь-гель метод применяется редко из-за ограниченного числа элементов, образующих стабильные алкоксиды, и высокой реакционной способности этих соединений. Поэтому метод Печини, основанный на золь-гель химии, очень часто применяется для получения перовскита. Этот метод включает растворение источников ионов металлов (оксиды, нитраты, карбонаты) и добавление небольшой мо-

лекулы хелатирующего лиганда (лимонной кислоты) для достижения образования комплексов металл/цитрат. Следующим этапом является добавление этиленгликоля и его реакция переэтерификации с лимонной кислотой. Результатом этой реакции является ковалентная полимерная сеть с захваченными ионами металлов. Нагрев этой смеси приводит к образованию геля, а последней стадией является прокаливание для достижения сжигания органической матрицы и образования конечного керамического продукта [37, 38].

### 3.1.3 Метод автосжигания

Наиболее известной модификацией метода Печини является цитратно-нитратное самосгорание, при котором происходят термически индуцированные окислительно-восстановительные реакции между горючим (лимонной кислотой) и окислителем (нитратами). Этот метод очень похож на оригинальный метод Печини, но без добавления этиленгликоля. Поэтому в этом методе нитраты остаются в реакционной смеси, вызывая самовозгорание с комплексами металлов и цитратов [39]. Основными преимуществами этого метода синтеза являются хорошая химическая однородность, достигаемая за счет смешения целевых катионов на молекулярном уровне, высокая кристалличность и чистота продукта, узкое распределение мелких частиц по размерам, простой контроль стехиометрии и легирование конечного продукта, простое оборудование и процесс приготовления без задействования нескольких стадий синтеза [40].

### 3.1.4 Соосаждение

Соосаждение среди всех методов синтеза из раствора наименее изучено для получения перовскитов. Авторы [41] сообщили, что ультрадисперсные керамические порошки с узким распределением частиц по размерам могут быть получены путем синтеза соосаждения из простых неорганических солей. Еще одним преимуществом синтеза соосаждения является меньшее потребление энергии по сравнению с методом Печини и методом автосжигания, поскольку синтез порошка прекурсора проводится при комнатной температуре, но для образования перовскитной фазы по-прежнему необходима конечная стадия прокаливания. Кроме того, в работе [42] показано, что успешное образование смешанных предшественников может быть подтверждено до прокаливания с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, когда карбонаты используются в качестве осаждающих агентов.

### 3.1.5 Гидротермальный синтез

Для получения наноматериалов наиболее часто используется метод гидротермального синтеза, который также является методом на основе растворов. Термин гидротермальный обычно относится к любой гетерогенной реакции в водном растворителе при высоком давлении и температуре. Эти условия синтеза обеспечивают растворение и перекристаллизацию практически нерастворимых в обычных условиях материалов [43]. Существенными преимуществами гидротермального синтеза являются возможность получения наноматериалов, не устойчивых при повышенных температурах, и минимальные потери материала при синтезе [44].

### 3.1.6 Обратная микроэмульсия

Другим методом эффективного получения наноструктурированных материалов является обратная микроэмульсия. Этот метод состоит из водных нанок капель, стабилизированных поверхностно-активными веществами в органических средах. Авторы работы [45] сообщили о первом синтезе наночастиц  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  методом обратной микроэмульсии. Они использовали две микроэмульсии, состоящие из ПАВ (поверхностно-активное вещество), 1-бутанола в качестве со-ПАВ, n-октана в качестве сплошной масляной фазы и водного раствора в качестве дисперсной фазы. Первая микроэмульсия содержала нитраты металлов, а вторая – осаждающий агент. Эти две микроэмульсии смешивали и выдерживали в течение 12 ч при комнатной температуре. Завершающими этапами были отделение осадка (прекурсора) центрифугированием, сушка и прокаливание при 700 °С в течение 4 ч.

Таким образом, перовскитные материалы, ультрадисперсные керамические порошки с узким распределением частиц по размерам, наноструктурированные катализаторы, устойчивые при повышенных температурах и с высокой реакционной способностью, могут быть синтезированы с использованием различных методов.

## 4. Перовскитные катализаторы на основе никеля в УКМ

Ni-содержащие оксиды со структурой перовскита, флюорита, шпинели, а также иных сложных оксидов считаются перспективными предшественниками никелевых катализаторов [46].

Природа оксидного носителя ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) воздействует на структуру и стабильность Ni-содержащего прекурсора и металлического Ni, образовавшегося после восстановления. Оксид лантана широко используется в качестве носителя для катализаторов УКМ благодаря его двойной роли – стабилизации Ni в высокодисперсном состоянии и способности образовывать карбонатные частицы, способные окислять углеродсодержащие отложения, накопленные на поверхности Ni, посредством реакции [47]:



Перовскиты на основе никеля, в частности  $\text{LaNiO}_3$ , были широко изучены в качестве катализаторов риформинга в последнее десятилетие. Катализатор  $\text{LaNiO}_3$ , изготовленный методом самовоспламенения [19], продемонстрировал значительную стабильность при конверсии реагента 90% в течение 100 ч работы УКМ. Это демонстрирует превосходные характеристики катализатора на основе оксида перовскита. Такая высокая стабильность уже наблюдалась в работе [48] для катализатора  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ , но только для низкой конверсии (около 30%), значительная дезактивация происходит при более высокой конверсии. Показано, что при повышении температуры под влиянием  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  протекают две важные стадии: восстановление  $\text{Ni}^{3+}$  до  $\text{Ni}^0$  и, следовательно, образование  $\text{La}_2\text{O}_3$ , на котором адсорбция  $\text{CO}_2$  приводит к образованию  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . Образование  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , по-видимому, является ключевой стадией реакции, поскольку это было предложено разными авторами [47, 48], некоторые из них предположили, что карбонат лантана может предотвратить дезактивацию никелевой фазы за счет образования кокса.

В таблице 2 приведены результаты некоторых недавних исследований перовскитов в процессе УКМ на основе никеля.

В работе [49] перовскиты  $\text{LaNiO}_3$  являются высокоэффективными катализаторами УКМ для производства синтез-газа. В ходе каталитических испытаний исходные смешанные структуры разрушаются, но при «х» – меньшем или равном 0,5 катализаторы можно регенерировать прокаливанием. В работе [50]  $\text{LaNiO}_3$  получили четырьмя способами – сжигание, гидротермальный, распылительный и аэрозольный пиролиз. Образцы демонстрируют различные физико-химические свойства, обусловленные используемым методом синтеза. Результаты по характеристике образ-

цов (размер металлической фазы, удельная поверхность, восстанавливаемость, дисперсность) в совокупности с каталитическими испытаниями показали, что  $\text{LaNiO}_3$ , полученный гидротермальным и аэрозольным пиролизом, обладает наиболее благоприятными свойствами для УКМ, а с другой стороны, образец, полученный путем сжигания, обладает наименьшей активностью и худшими свойствами в качестве катализатора УКМ. В работе [51] показано, что методом распылительного пиролиза можно получить катализатор  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ . Важно отметить, что при повторном окислении большая часть фазы  $\text{LaNiO}_3$  извлекается из восстановленного катализатора  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$ , что может обеспечить удобный способ регенерации отработанного катализатора. Хорошая стабильность, проявляемая этим катализатором в реакции УКМ, объясняется его высокой устойчивостью частиц никеля к окислению, в то время как в присутствии воды эти металлические частицы постепенно окисляются, линейно снижая каталитическую эффективность в реакции паровой конверсии метана.

Авторы работы [52] синтезировали перовскиты на основе благородного металла, такого как никель, путем пропитки, методами золь-геля и соосаждения для УКМ. Никелевый катализатор готовили методом пропитки с использованием носителя –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и различных типов промоторов для повышения активности, стабильности и селективности с целью снижения коксообразования и достижения длительной эксплуатации. Никелевые катализаторы, промотированные  $\text{ZrO}_2$ , демонстрируют более высокую дисперсию частиц металла на поверхности носителя, чем непромотированные катализаторы. Было обнаружено, что катализаторы  $10\% \text{ Ni/La}_2\text{O}_3$ , промотированные  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$ , показали хорошую активность, стабильность и длительную работу по сравнению с непромотированными катализаторами. Это снижает скорость дезактивации. По активности в увеличении конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  катализаторы можно расположить в следующем порядке:  $\text{LaNiO}_3$  (соосаждение)  $> 10\% \text{ Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{LaNiO}_3$  (золь-гель)  $> 10\% \text{ Ni/K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3 > 10\% \text{ Ni/MgO-Al}_2\text{O}_3 > \text{LaCoO}_3$  (соосаждение)  $> \text{LaCoO}_3$  (золь-гель)  $> 10\% \text{ Ni/CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3 > 10\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3 > 5\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3 > 20\% \text{ Ni/Al}_2\text{O}_3$ .

Авторы работы [53] получили катализатор типа перовскита – легированный Ni,  $\text{La}_{0,46}\text{Sr}_{0,34}\text{Ti}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_3$  (LSTN 0,1), который показал более высокую устойчивость к углероду для

**Таблица 2.**

Краткое изложение некоторых основных характеристик никельсодержащих перовскитных катализаторов [24].

| Катализатор   | Способ синтеза   | Условия термо-обработки                   | Условия проведения процесса УKM  | Конверсия (%)    |                 | Ключевые результаты   |
|---|--|---|--|------------------|-----------------|---|
|   |  |   |  | CH <sub>4</sub>  | CO <sub>2</sub> |   |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Золь-гель  | при 750 °C в течение 4 ч                  | 800 °C, 15 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :Ar = 1:1:8                            | 97               | 97              | Катализатор быстро дезактивируется из-за образования кокса [49]   |
| LaNiO <sub>3</sub><br>LaNiO <sub>4</sub>  | Авто сжигание  | при 700 °C в течение 6 ч в N <sub>2</sub> | 700 °C, 300 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :He = 1:1:8                           | 80               | 90              | Дезактивации не наблюдается, на перовскитных катализаторах откладывается меньше кокса, чем на Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [36]  |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Авто сжигание  | при 500 °C в течение 2 ч в N <sub>2</sub> | 700 °C, 120 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :He = 1:1:8                           | 90               | 90              | Катализатор, восстановленный потоком реагента при комнатной температуре и нагретый до 700 °C, показал наилучшие результаты [19]   |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Горение, гидро-термальный, распылительный пиролиз, распылительный пиролиз – сжигание | при 600 °C в течение 4 ч                  | 800°C, CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :He = 9:9:82   | ~95              | -               | Перовскит, приготовленный из LaNiO <sub>3</sub> , показал самую низкую активность из-за присутствия большего количества аморфного NiO [50]  |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Спрей пиролиз  | >600 °C                                   | 800 °C, CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1 (разбавление He)  | 85               | 90              | Высокая стабильность для УKM с незначительным отложением углерода. Сообщается о почти полной регенерации катализатора после окислительно-восстановительного цикла [51]  |
| LaNiO <sub>3</sub> ,<br>LaCoO <sub>3</sub>  | Золь-гель, совместное осаждение  | при 750 °C в течение 5 ч                  | 700 °C, ~8 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 1:1:1                | 86               | -               | Катализаторы, приготовленные методом соосаждения, показали более высокую эффективность, чем золь-гель, активность LaNiO <sub>3</sub> >LaCoO <sub>3</sub> [52]   |
| La <sub>0,46</sub> Sr <sub>0,34</sub> Ti <sub>0,9</sub><br>Ni <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub> | Горение  | –   | 700 °C, 24 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1,2                                |                  |                 | Меньший размер частиц Ni <sup>0</sup> в перовскитной фазе, подавлял отложение углерода [53]   |
| La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub>  | Золь-гель  | при 750 °C в течение 5 ч                  | 700 °C, 14 л·ч <sup>-1</sup> Γ <sub>кат.</sub> <sup>-1</sup> , CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :Ar = 1:1:8                            | 80               | 70              | La <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> NiO <sub>3</sub> продемонстрировал наивысшую активность [54]  |
| LaNiO <sub>3</sub>  | Золь-гель  | при 800 °C в течение 5 ч                  | 750 °C, 180 л(гч) <sup>-1</sup><br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O:<br>Ar = 1:0,5:0,5:<br>0,25:0,75 | ~75              | ~22             | Для La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> была зарегистрирована меньшая селективность по H <sub>2</sub> . Следовательно, для LaNiO <sub>3</sub> и La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> были получены более высокие молярные отношения H <sub>2</sub> /CO (1,5–1,6), тогда как La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> способствует молярному соотношению H <sub>2</sub> /CO, равному 1,2. Конверсия CO <sub>2</sub> выше для La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub> , чем для других катализаторов [55] |
| La <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub>                                      |  |   |  | ~75              | ~32             |   |
| La <sub>0,95</sub> Sr <sub>0,05</sub> NiO <sub>3</sub>                                      |  |   |  | 74               | ~18             |   |
| Ni/La <sub>0,9</sub> Ca <sub>0,1</sub><br>AlO <sub>2,95</sub>                               | Золь-гель, совместное осаждение  | при 850 °C в течение 7 ч                  | 700 °C, 40 мл/мин (CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :Ar = 1:1:2)   | Ni(0,5)<br>- 55  |                 | Начальная активность соответствовала последовательности Ni(10,0)>Ni(2,5)>Ni(0,5), катализатор Ni(2,5) проявил наибольшую стабильность. В целом, Ni(2,5) был конкурентоспособен с Ni(10,0) [56]  |
|   |  |   |  | Ni(2,5)<br>- 71  |                 |   |
|   |  |   |  | Ni(10,0)<br>- 75 |                 |   |



УКМ, чем импрегнированные Ni-содержащие катализаторы и шпинели  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . На LSTN 0,1 после 100 ч реакции в условиях ( $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2 = 1:1,2$  при 700 °C) отложение кокса не обнаружено. Показано, что углеродостойкость тесно связана с сильными основными центрами катализатора. Однако в суровых условиях (например,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2 = 2:1$  при 700 °C), процесс коксования на LSTN 0,1 ускорился.

В работе [54] синтезировали Ce-замещенные  $\text{LaNiO}_3$ , т.е.  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$  перовскитные катализаторы для реакции УКМ под действием концентрированного солнечного света. Было обнаружено, что Ce в качестве промотора способствует распределению активных центров Ni и сохранению структуры перовскита на  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ . Кроме того, было обнаружено, что облучение светом усиливает адсорбцию  $\text{CO}_2$  и образование активного промежуточного соединения  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ , индуцирует фотокаталитическую активность в отношении  $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{NiO}_3$ , чему способствуют генерируемые кислородные вакансии и электронно-дырочные пары. Эти преимущества привели к снижению выбросов углерода и стимулировали реакцию УКМ.

Перовскиты типа  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LCN) и  $\text{La}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{NiO}_3$  (LSN) были синтезированы золь-гель методом [55]. Было подтверждено, что при частичном замещении La на Ce (LCN) в качестве первичных фаз наблюдались кристаллические структуры  $\text{LaNiO}_3$ , хотя присутствие небольших количеств NiO и  $\text{CeO}_2$  также были обнаружены с помощью РФА. Все катализаторы показали одинаковую конверсию метана (около 75%), однако различались конверсии по  $\text{CO}_2$ . LCN был образцом с самой высокой конверсией  $\text{CO}_2$  (32 %), в то время как значения, зарегистрированные для образцов LN и LSN, составили 21,9 и 17,1%, соответственно. Частичное замещение  $\text{La}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$  приводит к более высокой конверсии  $\text{CO}_2$  из-за окислительно-восстановительных свойств церия, что способствует диспропорции  $\text{CO}_2$  на кислородных вакансиях, генерируемых церием, обеспечивая большее количество форм кислорода, которые окисляют углерод на поверхности.

Авторами [56] были получены три никелевых катализатора, нанесенных на Ca-замещенный перовскит  $\text{LaAlO}_3$ , которые были исследованы в УКМ с акцентом на влияние низкого содержания металла. Начальная активность соответствовала последовательности  $\text{Ni}(10,0) > \text{Ni}(2,5) > \text{Ni}(0,5)$ , тогда как катализатор  $\text{Ni}(2,5)$  проявлял наибольшую стабильность. В целом, катализатор

$\text{Ni}(2,5)$  был конкурентоспособен с катализатором  $\text{Ni}(10,0)$ . Данные по сорбции показывают, что катализатор  $\text{Ni}(2,5)$  имеет самую высокую поверхность БЭТ (SBET) – 23,6 м<sup>2</sup>/г. Результаты РФА и ПЭМ показывают, что спекание металла было основной причиной дезактивации катализатора  $\text{Ni}(0,5)$ , в то время как спекание металла и отложение углерода были ответственны за дезактивацию катализаторов  $\text{Ni}(2,5)$  и  $\text{Ni}(10,0)$ .

Таким образом по результатам данного раздела можно резюмировать, что перовскитные катализаторы на основе  $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$  являются эффективными при получении синтез-газа по реакции УКМ. Свойства и каталитическая активность перовскитных катализаторов варьируются в зависимости от используемого метода синтеза и присутствия промоторов, таких как  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$ . Катализатор  $\text{Ni/La}_2\text{O}_3$  также продемонстрировал хорошую стабильность в реакции УКМ благодаря своей высокой стойкости к окислению. Легирование перовскитных катализаторов церием и воздействие на них концентрированного солнечного света также показали преимущества в снижении выбросов углекислого газа. В целом, исследования показывают, что катализаторы на основе перовскита потенциально могут сыграть значительную роль в сокращении выбросов углекислого газа и продвижении в области чистой энергетики.

## 5. Перовскиты, не содержащие никель

Помимо никеля, перовскиты благородных металлов и нескольких других переходных металлов были исследованы и оценены на предмет УКМ.

Авторы [57] исследовали характеристики замещенных оксидов перовскита  $\text{BaZrO}_3$  с благородными металлами в качестве активных частиц. Модифицированным цитратным способом были приготовлены катализаторы  $\text{BaZrRhO}_3$ ,  $\text{BaZrRuO}_3$  и  $\text{BaZrPtO}_3$ , содержащие в своей структуре 5% замещения Rh, Ru и Pt, соответственно. Наивысшая активность была достигнута с родием, а с Pt был менее действующим катализатором.

Каталитические характеристики этих сложных оксидов были связаны с их способностью к восстановлению. Результаты температурно-программированного восстановления (ТПВ) [49] показали, что легкость восстановления и потребление водорода были высокими в катализаторах на основе Rh, что свидетельствует о присутствии более активных частиц металлов, доступных для реакции. Более того, в Rh содержащих катализаторах

признаков дезактивации не наблюдалось, в то время как Pt-катализатор дезактивировался медленно из-за отложения углерода. Эти результаты полностью согласуются с наблюдаемой в литературе тенденцией для катализаторов из благородных металлов. В работе [58] авторы заявили, что на физико-химические и каталитические свойства  $\text{BaZrRuO}_3$  перовскита большое влияние оказал метод получения. Катализаторы, изготовленные методом автоматического сжигания, показали лучшую конверсию реагентов для УКМ из-за их огромной площади поверхности и способности к восстановлению, чем модифицированные цитратным методом. Они также обнаружили, что перовскит  $\text{SrZrRuO}_3$  более энергичен и стабилен, чем его аналог Ba. Эти катализаторы показали очень высокую активность даже в экстремальных условиях высоких значений объемной скорости, что делает их многообещающими катализаторами. Замещенные рутением перовскиты  $\text{SrTiO}_3$  также были активными и высокостабильными в отношении УКМ. Чтобы исключить образование одиночных фаз  $\text{RuO}_2$ , которые могут негативно повлиять на каталитическую активность, авторами [59] было предложено оптимальное количество замещения Ru, составляющее 15% от молярного замещения в центре Ti.

В работе [37] представлены результаты по перовскиту  $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0; 0,5; 1,0$ ), полученного золь-гель методом. Авторы рассматривали влияние замещения железа кобальтом на физико-химические и каталитические свойства катализатора в процессе УКМ. Установлено, что добавка кобальта приводит к увеличению каталитической активности. Также были предприняты попытки приготовить перовскитные материалы на основе Co и протестировать их в УКМ из-за их большей стабильности, чем перовскиты на основе Ni. Авторы работы [60] указали, что  $\text{LaCoO}_3$  демонстрирует большую стабильность в восстановленном состоянии, чем  $\text{LaNiO}_3$ .

В таблице 3 представлены результаты УКМ перовскитных катализаторов, не содержащих в своем составе никель [66-72].

Авторы [57] исследовали характеристики тройных оксидов типа перовскита  $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{O}_3$  с использованием благородных металлов Rh, Ru и Pt в качестве активных частиц. Катализаторы были получены модифицированным цитратным методом. Экспериментальные испытания в процессе УКМ показали, что активность катализаторов увеличивается с частицами  $\text{Pt} < \text{Ru} < \text{Rh}$ . В ходе длительных испытаний не обнаружено де-

активации катализаторов Rh и Ru, в то время как при использовании перовскита с Pt наблюдается небольшая потеря активности из-за значительной скорости образования углерода в образце  $\text{BaZrPtO}_3$ .

В работе [59] перовскит  $\text{SrTiO}_3$  был приготовлен золь-гель методом. Установлено, что оптимальное содержание Ru (7,6 мас. %) в образце обеспечивает достаточно хорошую конверсию  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  при УКМ. Конверсия  $\text{CO}_2$  была выше, чем конверсия  $\text{CH}_4$  во всех исследованных условиях. Оптимизированный катализатор оценивали в течение 100 ч в реакции УКМ, при этом не наблюдалось понижения каталитической активности.

Авторы работы [61] исследовали УКМ с одновременным паровым риформингом или частичным окислением метана в синтез-газ на смешанном металлооксидном катализаторе перовскитного типа  $\text{NdCoO}_3$ . Катализатор смешанных оксидов типа перовскита, восстановленного  $\text{NdCoO}_3$  (Co, диспергированный на  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ), показал хорошие результаты, отложение углерода на катализаторе не наблюдалось.

Перовскитный катализатор  $\text{SmCoO}_3$  [62], приготовленный золь-гель-цитратным методом и прокаленный при 1123 К, был исследован для УКМ и показал высокую реакционную способность для производства синтез-газа с особым акцентом на влияние парциального давления  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Было исследовано влияние восстановления  $\text{H}_2$  перовскитного катализатора  $\text{SmCoO}_3$  на УКМ. Сравнение восстановленного и невосстановленного перовскитного катализатора  $\text{SmCoO}_3$  не показало существенной разницы в конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  через 4 ч реакции.

В работе [63] катализаторы на основе перовскита  $\text{LaCrO}_3$  и переходных металлов (Co, Rh, Ir) были синтезированы методом Печини и протестированы в реакции УКМ. Среди различных катализаторов катализатор на основе перовскита  $\text{LaCr}_{0,95}\text{Ir}_{0,05}\text{O}_{3-6}$  показал самую высокую конверсию  $\text{CH}_4$ . Он также показал высокостабильную каталитическую активность в течение 72 ч без образования кокса на поверхности катализатора. Авторами работы [65] определено, что каталитические характеристики могут быть дополнительно улучшены предварительной обработкой образца в восстановительных условиях.

Авторы работы [34] исследовали влияние замещения кобальта железом в оксидах перовскитоподобного типа  $\text{GdCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0; 0,5$  и 1) на их физические свойства и каталитическую активность в процессах УКМ. Перовскиты были син-

тезированы методом золь-гель. Установлено, что введение кобальта в позицию «В» перовскитоподобной структуры феррита приводит к увеличению каталитической производительности, следовательно, к снижению температуры процесса. Каталитическая активность кобальта в позиции «В» возрастает в ряду:  $\text{GdFeO}_3 < \text{GdCo}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3 < \text{GdCoO}_3$ . Вероятно, такое поведение Co-содержащих катализаторов связано с образованием и стабилизацией под действием реакционной смеси более каталитически активной системы  $\text{Co-Gd}_2\text{O}_3$ . Максимальные конверсии реагентов и выходы продуктов наблюдались при использовании образца  $\text{GdCoO}_3$ .

В работе [64], чтобы совместить преимущества катализатора и пористой среды, приготовили перовскитные катализаторы  $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{CrO}_3$  ( $x = 0, 0,2, 0,5$  и  $0,8$ ) золь-гель методом. Изучено влияние легирования «А» позиций на каталитическую активность и характеристики горения каталитических гранул. Результаты показали, что с увеличением легирования Gd кристаллическая структура менялась с кубической на орторомбическую, а содержание  $\text{Cr}^{6+}$  увеличилось до 29,53%. Частичное легирование «А» позиции улучшило температуру горения, а выход водорода достиг максимума при  $\text{Gd} = 0,2$ . При увеличении диаметра гранул до 8 мм каталитический эффект горения  $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CrO}_3$  усиливался. Между тем, по сравнению с  $\text{La}_{0,2}\text{Gd}_{0,8}\text{CrO}_3$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{CrO}_3$  показал лучшую каталитическую активность.

Таким образом можно констатировать, что катализаторы на основе перовскита обладают большим потенциалом в процессе целенаправленного регулирования реакции УКМ благодаря своим уникальным свойствам и высокой каталитической активности. Исследования показали, что введение благородных металлов, таких как Ru, Rh и Pt, в структуру перовскитов может значительно улучшить их морфологические характеристики, необходимые для процесса УКМ. Кроме того, было обнаружено, что катализаторы на основе смешанных оксидов металлов перовскитного типа хорошо работают в процессе УКМ без образования углеродистых отложений на катализаторе. Также было обнаружено, что замена кобальтом перовскитоподобных оксидов повышает каталитическую эффективность и снижает температуру процесса. Катализаторы на основе перовскита  $\text{LaCrO}_3$ , легированные переходными металлами, показали высокую конверсию  $\text{CH}_4$  и стабильную каталитическую активность в течение длительного времени. Использование перов-

скитных катализаторов в сочетании с пористыми средами показали, что они еще больше улучшают каталитическую эффективность. В целом, эти исследования показывают, что катализаторы на основе перовскита имеют большие перспективы для усовершенствования процесса УКМ.

## 6. Заключение

Разработка эффективных и селективных катализаторов для преобразования метана в продукты с добавленной стоимостью имеет большое значение для сокращения выбросов парниковых газов и снижения зависимости от ископаемого топлива. Перовскитные катализаторы предлагают многообещающее решение этой проблемы и их использование может способствовать более устойчивому энергетическому будущему. На каталитические свойства этих материалов сильно влияют выбор катионов металлов в «А» и «В», методы получения перовскитов и частичное замещение «А» и «В» позиций или же совместная замена позиций, а также присутствие промоторов, таких как  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$  и др. Уникальные кристаллические структуры, устойчивые при повышенных температурах, перовскитных материалов делают их идеальными кандидатами для процесса УКМ. Показано, что наноструктурированные перовскитные катализаторы с дисперсными частицами металлов активной фазы, высокой реакционной способностью и устойчивые при повышенных температурах, могут быть синтезированы с использованием различных методов. Также было установлено, что использование легирующих примесей и модификация структуры перовскита повышает каталитическую активность перовскитов в отношении углекислотной конверсии метана. Перовскитные катализаторы наряду со структурной стабильностью обладают высокой кислородной подвижностью, что играет важную роль в снижении коксообразования на катализаторах в ходе реакций УКМ.

Перовскитные катализаторы с использованием благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ru и Ir) показали свою высокую эффективность при получении синтез-газа по реакции УКМ из-за присущей им стойкости к отложению кокса. Разработка катализаторов, не содержащих благородных металлов, таких как модифицированные катализаторы на основе никеля и кобальта, также показали положительные результаты в снижении коксообразования. На основании многих исследовательских работ отмечается, что никельсодержащие

**Таблица 3.**

Краткое изложение характеристик некоторых перовскитных катализаторов, не содержащих никель.

| Катализатор   | Способ синтеза                      | Условия термообработки      | Условия проведения процесса УКМ  | Конверсия (%)   |                 | Ключевые результаты  |
|---|-------------------------------------|-----------------------------|--|-----------------|-----------------|--|
|   |                                     |                             |  | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> |  |
| BaZr <sub>(1-x)</sub> Me <sub>x</sub> O <sub>3</sub><br>(Me = Rh, Ru, Pt) | Модифицированный цитратным способом | 877 °C<br>в течение 5 ч     | 750 °C,<br>CH <sub>4</sub> : CO <sub>2</sub> = 1:1<br>(разбавление N <sub>2</sub> )          | 95              | 95              | Rh>Ru>Pt – это порядок работы катализатора. Активация узла, наблюдаемая в перовскитах Rh и Ru [57]   |
| SrTi <sub>(1-x)</sub> Ru <sub>x</sub> O <sub>3</sub>                      | Золь-гель                           | 750 °C                      | 900 °C, 28,8 ч <sup>-1</sup><br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :<br>N <sub>2</sub> = 1:1:1 | 93              | 96              | Стабилен около 100 ч. Была предложена оптимальная загрузка Ru 7,6% для получения высоких конверсий [59].   |
| NdCoO <sub>3</sub>  | Смешивание прекурсоров              | 900 °C<br>в течение 5 ч     | 850 °C, 20 ч <sup>-1</sup><br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1                         | 92              | -               | Высокая стабильность при нулевом отложении углерода. Оптимальное соотношение Nd/Co = 1 для наилучшей производительности [61]   |
| SmCoO <sub>3</sub>  | Золь-гель                           | 850 °C                      | 850°C, 30 ч <sup>-1</sup><br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1<br>(разбавление He)      | 73              | 75              | Катализатор показал очень хорошие каталитические характеристики, а восстановленный катализатор показал лучшие характеристики [62]  |
| LaCr <sub>0,95</sub> Ir <sub>0,05</sub> O <sub>3-δ</sub>                  | Метод Печини                        | 800 °C<br>в течение 10 ч    | 750°C, 4000 ч <sup>-1</sup><br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> =<br>1:1:2   | ~80             | ~60             | Катализатор, состоящий из наночастиц, растворенных на поверхности перовскита (LaCrO <sub>3</sub> ), после восстановления оказался высокоуглеродостойким [63]   |
| GdCoO <sub>3</sub>  | Золь-гель                           | при 500 °C<br>в течение 2 ч | 950 °C, 5800 ч <sup>-1</sup> ,<br>CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1                     | 95              | 97              | GdCoO <sub>3</sub> показал превосходную активность в УКМ в течение 120 ч среди других катализаторов. Установлено, что каталитическая активность зависит от доли кобальта в позиции «В» и возрастает в ряду: GdFeO <sub>3</sub> <GdCo <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub> < GdCoO <sub>3</sub> [34] |
| GdCo <sub>0,5</sub> Fe <sub>0,5</sub> O <sub>3</sub>                      |                                     |                             |  | 91              | 95              |  |
| GdFeO <sub>3</sub>  |                                     |                             |  | 45              | 60              |  |
| La <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> CrO <sub>3</sub>                        | Золь-гель                           | при 850 °C<br>в течение 6 ч |  | 94              |                 | По сравнению с La <sub>0,2</sub> Gd <sub>0,8</sub> CrO <sub>3</sub> La <sub>0,8</sub> Gd <sub>0,2</sub> CrO <sub>3</sub> показал лучшую каталитическую активность, при этом конверсия CH <sub>4</sub> – 93,90% [64]  |

катализаторы высокоактивны, но не стабильны. Перовскиты на основе никеля имеют все шансы уменьшить энергию активации, а также понизить температуру взаимодействия метана и диоксида углерода. Из-за того, что стабильность кобальта к зауглероживанию выше, чем у никеля, кобальтсодержащие перовскиты в последнее время интенсивно изучаются.

Необходимы дальнейшие исследования, на-

правленные на оптимизацию характеристик перовскитных катализаторов для УКМ и изучение потенциала перовскитных материалов для других каталитических применений. В целом, из литературного обзора следует, что катализаторы на основе перовскита потенциально могут сыграть значительную роль в сокращении выбросов парниковых газов – метана, углекислого газа и продвижении в области чистой энергетики.

## Благодарность

Исследование финансируется Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан, программа № BR18574084 «Разработка и апробация технологий новых функциональных материалов с использованием плазмохимических, механохимических и самораспространяющихся высокотемпературных синтез процессов». Подпрограмма 4 «Разработка каталитических систем нового состава для утилизации парниковых газов и получения синтез-газа в качестве ценного конечного продукта».

## Литература

- [1]. Graça I., González L.V., Bacariza M.C., Fernandes A., Henriques C., Lopes J.M., Ribeiro M.F. CO<sub>2</sub> hydrogenation into CH<sub>4</sub> on NiHNaUSY zeolites // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2014. – Vol.147. – P.101-110.
- [2]. Mikulčić H., Skov I.R., Dominković D.F., Wan Alwi S.R., Manan Z.A., Tan R., Duić N., Mohamad N.H., Wang X. Flexible Carbon Capture and Utilization technologies in future energy systems and the utilization pathways of captured CO<sub>2</sub> // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol.114. – P.109338.
- [3]. Tsiotsias A.I., Charisiou N.D., AlKhoori A., Gaber S, Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Polychronopoulou K., Goula M.A. Towards maximizing conversion of ethane and carbon dioxide into synthesis gas using highly stable Ni-perovskite catalysts // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2022. – Vol.61. – P.1020-1046.
- [4]. Muraza O., Galadima A. A review on coke management during dry reforming of methane // *Energy Research*. – 2015. – vol.39. – P.1196-1216.
- [5]. Usman M., Wan Daud W.M.A., Abbas H.F. Dry reforming of methane: Influence of process parameters. A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol.45. – P.710-744.
- [6]. Zhao H., Zhang W., Song H., Zhao J., Yang J., Yan L., Qiao B., Chou L. Highly coke-resistant Ni-La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst with low Ni loading for dry reforming of methane with carbon dioxide // *Catalysis Today*. – 2022. – Vol.402. – P.189-201.
- [7]. Ali S., Zagho M.M., Al-Marri M.J., Arafat Y.I., Khader M.M.. Development of Nickel-based Catalysts for Methane Steam Reforming // *Proceedings of the 4th International gas processing symposium*. – 2014, October, Qatar.
- [8]. Watthage S.C., Song Z., Phillips A.B., Heben M.J. Evolution of Perovskite Solar Cells // *Perovskite photovoltaics*. – 2018. – P.43-88.
- [9]. Shi Z., Jayatissa A.H. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods // *Materials (Basel)*. – 2018. – Vol.11. – P.729.
- [10]. Athayde D.D., Souza D.F., Silva A.M.A., Vasconcelos D., Nunes E.H.M., Diniz da Costa J.C., Vasconcelos W.L. Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42. – P.6555-6571.
- [11]. Wang Z., Ashok J., Pu Z., Kawi S. Low temperature partial oxidation of methane via BaBi<sub>0.05</sub>Co<sub>0.8</sub>Nb<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub>-Ni phyllosilicate catalytic hollow fiber membrane reactor // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Vol.315. – P.315-323.
- [12]. Hwang J., Rao R.R., Giordano L., Katayama Y., Yu Y., Shao-Horn Y. Perovskites in catalysis and electrocatalysis. // *Science*. – 2017. – Vol.358. – P.751-756.
- [13]. Parravano G. Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis // *The Journal of Chemical Physics*. – 1952. – Vol.20. – P.342-343.
- [14]. Maneerung T., Hidajat K., Kawi S. K-doped LaNiO<sub>3</sub> perovskite for high-temperature water-gas shift of reformat gas: Role of potassium on suppressing methanation // *Int J Hydrog Energy*. – 2017. – Vol.42. – P.9840-9857.
- [15]. Yeo T.Y., Ashok J., Kawi S. Recent developments in sulphur-resilient catalytic systems for syngas production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2019. – Vol.100. – P.52-70.
- [16]. Rameshan C., Li H., Anic K., Roiiaz M., Pramhaas V., Rameshan R., Blume R., Haevecker M., Knudsen J., Knop-Gericke A., Rupprechter G. In situ NAP-XPS spectroscopy during methane dry reforming on ZrO<sub>2</sub>/Pt(111) inverse model catalyst // *Journal of Physics Condensed Matter*. – 2018. – Vol.30. – P.264007.
- [17]. Aramouni N.A.K., Touma J.G., Abu Tarboush B., Zeaiter J., Ahmad M.N. Catalyst design for dry reforming of methane: analysis review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol.82. – P.2570-2585.
- [18]. Wittich K., Kramer M., Bottke N., Schunk S.A. Catalytic dry reforming of methane: insights from model systems // *ChemCatChem*. – 2020. – Vol.12. – P.2130-2147.
- [19]. Batiot-Dupeyrat C., Gallego G.A.S., Mondragon F., Barrault J., Tatibouët J.-M. CO<sub>2</sub> reforming of methane over LaNiO<sub>3</sub> as precursor material // *Catal Today*. – 2005. – Vol.107-108. – P.474-480.
- [20]. Gao X.Y., Jun L.H., Hidajat K., Kawi S. Anti-Coking Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane: role of oleylamine/oleic acid organic pair // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol.7. – P.4188-4196.

- [21]. Wang M., Zhao T., Dong X., Li M., Wang H. Effects of Ce substitution at the A-site of  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$  perovskite on the enhanced catalytic activity for dry reforming of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol.224. – P.214-221.
- [22]. Zhang G., Liu J., Xu Y., Sun Y. A review of  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017) // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol.43, Is.32. – P.15030-15054.
- [23]. Gao X.Y., Hidajat K., Kawi S. Facile synthesis of Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst by sequential hydrogen/air treatment: A superior anti-coking catalyst for dry reforming of methane // *Journal of CO2 Utilization*. – 2016. – Vol.15. – P.146-153.
- [24]. Bhattar S., Abedin M.A., Kanitkar S., Spivey J.J. A review on dry reforming of methane over perovskite derived catalysts // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol.365. – P.2-23.
- [25]. Jang W.-J., Shim J.-O., Kim H.-M., Yoo S.-Y., Roh H.-S. A review on dry reforming of methane in aspect of catalytic properties // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol.324. – P.15-26.
- [26]. Gao Y., Jiang J., Meng Y., Yan F., Aihemaiti A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – Vol.171. – P.133-155.
- [27]. Zhang P., Zhang Q., Liu J., Gao L.. Research progress of Ni-based composite catalysts for methane dry reforming // *Journal of Inorganic Materials*. – 2018. – Vol.33. – P.1-2.
- [28]. Gao X.Y., Wei T.Z., Hidajat K., Kawi S. Highly reactive Ni-Co/SiO<sub>2</sub> bimetallic catalyst via complexation with oleylamine/oleic acid organic pair for dry reforming of methane // *Catalysis Today*. – 2017. – Vol.281. – P.250-258.
- [29]. Paramanik L., Subudhi S., Parida K.M.. Visible light active titanateperovskites: An overview on its synthesis, characterization and photocatalytic applications // *Materials Research Bulletin*. – 2022. – Vol.155. – P.111965.
- [30]. Voorhoeve R.J.H., Johnson Jr. D.W., Remeika J.P., Gallagher P.K.. Perovskite Oxides: Materials Science in Catalysis // *Science*. – 1977. – Vol.195, Is. 4281. – P.827-833.
- [31]. Cybulski A. Catalytic wet air oxidation: are monolithic catalysts and reactors feasible // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2007. – Vol.46. – P.4007–4033.
- [32]. Fedorovskiy A.E., Drigo N.A., Nazeeruddin M.K. The role of Goldschmidt's tolerance factor in the formation of  $\text{A}_2\text{BX}_6$  double halide perovskites and its optimal range // *Small Methods*. – 2020. – Vol.4. – P.1900426.
- [33]. Zhu J., Thomas A. Perovskite-type mixed oxides as catalytic material for NO removal // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2009. – Vol.92. – P.225-233.
- [34]. Sheshko T.F., Kryuchkova T.A., Yafarova L.V., Borodina E.M., Serov Y.M., Zverev I.A., Cherednichenko A.G. Gd–Co–Fe perovskite mixed oxides as catalysts for dry reforming of methane // *Sustainable Chemistry and Pharmacy* – 2022. – Vol.30. – P.100897.
- [35]. Gallego G.S., Mondragón F., Barrault J., Tatibouët J.-M., Batiot-Dupeyrat C. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over La–Ni based perovskite precursors // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Vol.311. – P.164-171.
- [36]. Segal D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. – Cambridge University, 1991. – P.17-29.
- [37]. Danks A.E., Hall S.R., Schnepf Z. The eVolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis // *Materials Horizons*. – 2016. – Vol.3, Is.2. – P.91-112.
- [38]. Abreu Jr.A., Zanetti S.M., Oliveira M.A.S., Thim G.P. Effect of Urea on Lead Zirconate Titanate–Pb( $\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}$ )O<sub>3</sub>–Nanopowders Synthesized by the Pechini Method // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol.25. – P. 743–748.
- [39]. Deganello F., Marci G., Deganello G.. Citrate–nitrate auto–combustion synthesis of perovskite–type nanopowders: A systematic approach // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol.29. – P.439-450.
- [40]. Sutka A., Mezinskas G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials // *Frontiers of Materials Science*. – 2012. – Vol.6. – P.128–141.
- [41]. Gaikwad S.P., Dhage S.R., Potdar H.S., Samuel V., Ravi V. Co–Precipitation Method for the Preparation of Nanocrystalline Ferroelectric SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> Ceramics // *Journal of Electroceramics*. – 2005. – Vol. 14. – P.83–87.
- [42]. Žužić A., Ressler A., Macan J. Evaluation of carbonate precursors in manganite coprecipitation synthesis by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy // *Solid communications*. – 2022. – Vol.341. – P.114594.
- [43]. Byrappa K., Yoshimura M. *Handbook of Hydrothermal Technology*(second ed.). – Oxford, Waltham, 2013. – 779 p.
- [44]. Gan Y.X., Jayatissa A.H., Yu Z., Chen X., Li. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials // *Journal of Nanomaterials*. – 2020. – Vol.1. – P.8917013.
- [45]. Soleymani M., Edrissi M. Preparation of manganese-based perovskite nanoparticles using a reverse microemulsion method: biomedical applications // *Bulletin of Materials Science*. – 2016. – Vol.39. – P.487-490.
- [46]. Wang C., Wang Y., Chen M., Liang D., Yang Z., Cheng W., Tang Z., Wang J., Zhang H. Recent

- advances during CH<sub>4</sub> dry reforming for syngas production: A mini review // *Int J Hydrog Energy*. – 2021. – Vol.46. – P.5852-5874.
- [47]. Grabchenko M., Pantaleo G., Puleo F., Kharlamova T.S., Zaikovskii V.I., Vodyankina O., Liotta L.F. Development of Ni-based catalysts deposited on top of binary nitrogen oxides: influence of La/Creation on catalytic characteristics in DRM // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol.382. – P.71-81.
- [48]. Zhang Z., Verykios X.E., MacDonald S.M., Affrossman S. Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and conventional nickel-based catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol.100. – P.744-754.
- [49]. Provendier C.P.H., Estournes C., Kiennemann A. Dry reforming of methane. Interest of La–Ni–Fe solid solutions compared to LaNiO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 1998. – Vol.119. – P.741-746.
- [50]. Pereñíguez R., Gonzalez–delaCruz, V.M. Caballero A., Holgado J.P. LaNiO<sub>3</sub> as a precursor of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub>: Effect of the presence of an amorphous NiO phase // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2012. – Vol.123-124. – P.324-332.
- [51]. Pereñíguez R., González–DelaCruz V.M., Holgado J.P., Caballero A. Synthesis and characterization of a LaNiO<sub>3</sub> perovskite as precursor for methane reforming reactions catalysts // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2010. – Vol.93. – P.346-353.
- [52]. Chawl S.K., George M., Patel F., Patel. Production of synthesis gas by carbon dioxide reforming of methane over nickel based and perovskite catalysts // *Procedia Engineering*, 2013. – Vol.51. – P.461-466.
- [53]. Chai Y., Fu Y., Feng H., Kong W., Yuan C., Pan B., Zhang J., Sun Y. A nickel-based perovskite catalyst with a bimodal size distribution of nickel particles for dry reforming of methane // *ChemCatChem*. – 2018. – Vol.10, Is.9. – P.2078-2086.
- [54]. Du Z., Petru C., Yang X., Chen F., Fang S., Pan F., Gang Y., Zhou H.-C., Hu Y.H., Li Y. Development of stable La<sub>0.9</sub>Ce<sub>0.1</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite catalyst for enhanced photothermochemical dry reforming of methane // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2023. – Vol.67. – P.102317.
- [55]. Bertoldi J., Tamião de Campos Roseno K., Schmal M., Lage V.D., Giane Gonçalves Lenzi, Rodrigo Brackmann. La<sub>1-x</sub>(Ce, Sr)<sub>x</sub>NiO<sub>3</sub> perovskite-type oxides as catalyst precursors to syngas production through tri-reforming of methane // *Int J Hydrog Energy*. – 2022. – Vol.47. – P.31279–31294.
- [56]. Qi R., Jin R., An L., Bai X., Wang Z.-j. A Ni/perovskite catalyst with low metal content for CO<sub>2</sub> reforming of methane // *Catalysis Communications*. – 2022. – Vol.163. – P.106419.
- [57]. de Caprariis B., de Filippis P., Palma V., Petruccio A., Ricca A., Ruocco C., Scarsella M. Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides BaZr<sub>(1-x)</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>3</sub> for methane dry reforming // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol.517. – P.47-55.
- [58]. Ruocco C., de Caprariis B., Palma V., Petruccio A., Ricca A., Scarsella M., De Filippis P. Methane dry reforming on Ru perovskites, AZrRuO<sub>3</sub>: Influence of preparation method and substitution of A cation with alkaline earth metals // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. – 2019. – Vol.30. – P.222-231.
- [59]. Gurav H.R., Bobade R., Das V.L., Chilukuri S. Carbon Dioxide Reforming of Methane Over Ruthenium Substituted Strontium Titanate Perovskite Catalysts // *Indian Journal of Chemistry Section*. – 2012. – Vol.51. – P.1339-1347.
- [60]. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L.J. Stability of the perovskite phase LaBO<sub>3</sub> (B = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in reducing atmosphere // *Materials Research Bulletin*. – 1979. – Vol.14, Is. 5. – P.649–659.
- [61]. Choudhary V.R., Mondal K.C., Mamman A.S., Joshi U.A. Carbon-free dry reforming of methane to syngas over NdCoO<sub>3</sub> perovskite-type mixed metal oxide catalyst // *Catalysis Letters*. – 2005. – Vol.100. – P.271-276.
- [62]. Osazuwa O.U., Setiabudi H.D., Rasid R.A., Cheng C.K. Syngas production via methane dry reforming: a novel application of SmCoO<sub>3</sub> perovskite catalyst // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. – 2017. – Vol.37. – P.435-448.
- [63]. Oh J.H., Kwon B.W., Cho J., Lee C.H., Kim M.K., Choi S.H., Yoon S.P., Han J., Nam S.W., Kim J.Y., Jang S.S., Lee K.B., Ham H.C. Importance of exsolution in Transition–Metal (Co, Rh, and Ir)–Doped LaCrO<sub>3</sub> perovskite catalysts for boosting dry reforming of CH<sub>4</sub> using CO<sub>2</sub> for hydrogen production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol.58. – P.6385-6393.
- [64]. Wang H., Dai H. Isovalent substituted La–Gd–Cr perovskite for the cleaner hydrogen production during partial oxidation methane in catalytic packed bed // *Fuel*. – 2023. – Vol.340. – P.127457.

## References

- [1]. Graça I, González LV, Bacariza MC, Fernandes A, Henriques C, Lopes JM, Ribeiro MF (2014) *Applied Catalysis B: Environmental* 147:101-110. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.010>
- [2]. Mikulčić H, Skov IR, Dominković DF, Wan Alwi SR, Manan ZA, Tan R, Duić N, Mohamad SNH, Wang X (2019) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 114:109338. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109338> Get rights and content
- [3]. Tsiotsias AI, Charisiou ND, AlKhoori A, Gaber S, Sebastian V, Hinder SJ, Baker MA,

- Polychronopoulou K, Goula MA (2022) *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 61:102046. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102046>
- [4]. Muraza O, Galadima A (2015) *Energy Research* 39:1196-1216. <https://doi.org/10.1002/er.3295>
- [5]. Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF (2015) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45:710-744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.026>
- [6]. Zhao H, Zhang W, Song H, Zhao J, Yang J, Yan L, Qiao B, Chou L (2022) *Catalysis Today* 402:189-201. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.03.038>
- [7]. Ali S, Zagho MM, Al-Marri MJ, Arafat YI, Khader MM (2015) *Proceedings of the 4th international gas processing symposium* 111-116. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63461-0.50011-0>
- [8]. Waththage SC, Song Z, Phillips AB, Heben MJ, (2018) *Perovskite photovoltaics* 43-88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812915-9.00003-4>
- [9]. Shi Z, Jayatissa AH (2018) *Materials (Basel)* 11:729. <https://doi.org/10.3390/ma11050729>
- [10]. Athayde DD, Souza DF, Silva AMA, Vasconcelos D, Nunes EHM, Diniz da Costa JC, Vasconcelos WL (2016) *Ceramics International* 42: 6555-6571. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130>
- [11]. Wang Z, Ashok J, Pu Z, Kawi S (2017) *Chemical Engineering Journal*, 315:315-323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.015>
- [12]. Hwang J, Rao RR, Giordano L, Katayama Y, Yu Y, Shao-Horn Y (2017) *Science* 358: 751-756. <https://doi.org/10.1126/science.aam7092>
- [13]. Parravano G (1952) *The Journal of Chemical Physics* 20:342-343. [https://ui.adsabs.harvard.edu/link\\_gateway/1952JChPh..20..342P/doi:10.1063/1.1700412](https://ui.adsabs.harvard.edu/link_gateway/1952JChPh..20..342P/doi:10.1063/1.1700412)
- [14]. Maneerung T, Hidajat K, Kawi S (2017) *International Journal of Hydrogen Energy* 42:9840-9857. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.060>
- [15]. Yeo TY, Ashok J, Kawi S (2019) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 100:52-70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.10.016>
- [16]. Rameshan C, Li H, Anic H, Roiaz M, Pramhaas V, Rameshan R, Blume R, Haevecker M, Knudsen J, Knop-Gericke A, Rupprechter G (2018) *Journal of Physics Condensed Matter* 30:264007. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aac6ff>
- [17]. Aramouni NAK, Touma JG, Abu Tarboush B, Zeaiter J, Ahmad MN (2018) *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82:25702585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- [18]. Wittich K, Kramer M, Bottke N, Schunk SA (2020) *ChemCatChem* 12:2130-2147. <https://doi.org/10.1002/cctc.201902142>
- [19]. Batiot-Dupeyrat C, Gallego GAS, Mondragon F, Barrault J, Tatibouët J-M (2005) *Catal. Today* 107-108:474-480. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.014>
- [20]. Gao XY, Jun LH, Hidajat K, Kawi S (2015) *ChemCatChem* 7:4188-4196. <https://doi.org/10.3390/catal11081003>
- [21]. Wang M, Zhao T, Dong X, Li M, Wang H (2018) *Applied Catalysis B: Environmental* 224:214-221. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.022>
- [22]. Zhang G, Liu J, Xu Y, Sun Y (2018) *Int J Hydrog Energy* 0360-319943:15030-15054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091>
- [23]. Gao XY, Hidajat K, Kawi S (2016) *J CO<sub>2</sub> Util* 15:146-153. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.05.007>
- [24]. Bhattar S, Abedin MA, Kanitkar S, Spivey JJ (2021) *Catal Today* 365:2-23. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.041>
- [25]. Jang WJ, Shim JO, Kim HM, Yoo SY, Roh HS (2019) *Catal Today* 324:15-26. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.07.032>
- [26]. Gao Y, Jiang J, Meng Y, Yan F, Aihemaiti A (2018) *Energy Convers Manag* 171:133-155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>
- [27]. Zhang P, Zhang Q, Liu J, Gao L (2018) *J INORG MATER* 33:1-2. <https://doi.org/10.15541/jim20170585>
- [28]. Gao XY, Wei TZ, Hidajat K, Kawi S (2017) *Catal Today* 281:250-258. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.013>
- [29]. Paramanik L, Subudhi S, Parida KM (2022) *Mater Res Bull* 155:111965. [10.1016/j.materresbull.2022.111965](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111965)
- [30]. Voorhoeve RJ, Johnson DW, Remeika JP, Gallagher PK (1977) *Science* 195:827. <https://doi.org/10.1126/science.195.4281.827>
- [31]. Cybulski A (2007) *Ind Eng Chem Res* 46:4007-4033. <https://doi.org/10.1021/ie060906z>
- [32]. Fedorovskiy AE, Drigo NA, Nazeeruddin MK (2020) *Small Methods* 4:1900426. <https://doi.org/10.1002/smt.201900426>
- [33]. Zhu J, Thomas A (2009) *Appl Catal B* 92:225-233. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.08.008>
- [34]. Sheshko TF, Kryuchkova TA, Yafarova LV, Borodina EM, Serov YM, Zverev IA, Cherednichenko AG (2022) *Sustain Chem Pharm* 30:100897. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100897>
- [35]. Gallego GS, Mondragón F, Barrault J, Tatibouët JM, Batiot-Dupeyrat C (2006) *Appl Catal A-Gen* 311:164-171. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.024>
- [36]. Segal D (1991) *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge University
- [37]. Danks AE, Hall SR, Schnepf Z (2016), *Mater Horizons* 3:91-112. <http://dx.doi.org/10.1039/C5MH00260E>
- [38]. Abreu Jr. A, Zanetti SM, Oliveira MA, Thim GP (2005) *J Eur Ceram Soc* 25:743-748. <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620210002.1259>



- [39]. Deganello F, Marci G, Deganello G (2009) *J Eur Ceram Soc* 29:439-450. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012>
- [40]. Sutka A, Mezinskis G (2012) *Front Mater Sci* 6:128-141. <http://dx.doi.org/10.1007/s11706-012-0167-3>
- [41]. Gaikwad SP, Dhage SR, Potdar HS, Samuel V, Ravi V *J Electroceramics* 14:83-87. <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-005-6588-y>
- [42]. Žužić A, Ressler A, Macan J (2022) *Solid State Commun* 341:114594. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114594>
- [43]. Byrappa K, Yoshimura M (2013) *Handbook of Hydrothermal Technology* (second ed.).
- [44]. Gan YX, Jayatissa AH, Yu Z, Chen X, Li M (2022) *J Nanomater* 1:8917013. <http://dx.doi.org/10.1155/2020/8917013>
- [45]. Soleymani M, Edrissi M (2016) *Bull Mater Sci* 39:487-490. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-016-1164-4>
- [46]. Wang C, Wang Y, Chen M, Liang D, Yang Z, Cheng W, Tang Z, Wang J, Zhang H (2021) *Int J Hydrog Energy* 46:5852-5874. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240>
- [47]. Grabchenko M, Pantaleo G, Puleo F, Kharlamova TS, Zaikovskii VI, Vodyankina O, Liotta LF (2021) *Catal Today* 382:71-81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2021.07.012>
- [48]. Zhang Z, Verykios XE, MacDonald SM, Affrossman S (1996) *J Phys Chem C* 100:744-754. <https://doi.org/10.1021/JP951809E>
- [49]. Provendier CP, Estournes C, Kiennemann A (1996) *Stud Surf Sci Catal* 119:741-746. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80520-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80520-X)
- [50]. Pereñíguez R, Gonzalez-delaCruz VM, Caballero A, Holgado JP (2012) *Appl Catal B* 123-124:324-332. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.044>
- [51]. Pereñíguez R, González-Dela Cruz VM, Holgado LP, Caballero A (2010) *Appl Catal B* 93:346-353. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.040>
- [52]. Chawl SK, George M, Patel F, Patel S (2013) *Procedia Engineering* 51:461-466. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.065>
- [53]. Chai Y, Fu Y, Feng H, Kong W, Yuan C, Pan B, Zhang J, Sun Y (2018) *ChemCatChem* 10(9). <http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201701483>
- [54]. Du Z, Petru C, Yang X, Chen F, Fang S, Pan F, Gang Y, Zhou HC, Hu YH, Li Y (2023) *J CO2 Util* 67: 102317. [doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102317](https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102317)
- [55]. Bertoldi J, Roseno KT, Schmal M, Lage VD, Lenzi GL, Brackmann R (2022) *Int J Hydrog Energy* 47:31279-31294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.053>
- [56]. Qi R, Jin R, An L, Bai X, Wang Zh (2022) *Catal Commun* 163:106419. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2022.106419>
- [57]. Caprariis B, Filippis P, Palma V, Petruccio A, Ricca A, Ruocco A, Scarsella M (2016) *Appl Catal A-Gen* 517:47-55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.029>
- [58]. Ruocco C, Caprariis B, Palma V, Petruccio A, Ricca A, Scarsella M, De Filippis P (2019) *J CO2 Util* 30:222-231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.02.009>
- [59]. Gurav HR, Bobade R, Das VL, Chilukuri S (2012) *Indian J Chem A* 51(9):1339-1347. <https://www.researchgate.net/project/Dry-reforming>
- [60]. Nakamura T, Petzow G, Gauckler LJ (1979) *Mater Res Bull* <https://www.researchgate.net/project/Solid-Oxide-Fuel-Cell-5>
- [61]. Choudhary VR, Mondal KC, Mamman AS, Joshi UA (2005) *Catal Letters* 100:271-276. <http://doi.org/10.1007/s10562-004-3467-0>
- [62]. Osazuwa OU, Setiabudi HD, Rasid RA, Cheng CK (2017) *J Nat Gas Sci Eng* 37:435-448. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.11.060>
- [63]. Oh JH, Kwon BW, Cho J, Lee CH, Kim MK, Choi SH, Yoon SP, Han J, Nam SW, Kim JY, Jang SS, Lee KB, Ham HC (2019) *Ind Eng Chem Res* 58:6385-6393. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05337>
- [64]. Wang H., Dai H (2023) *Fuel* 340: 127457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127457>

### Perovskite catalysts for dry conversion of methane. Short review.

N. Khudaibergenov<sup>1\*</sup>, G. Yergaziyeva<sup>1,2</sup>,  
K. Dossumov<sup>1</sup>, M. Anissova<sup>1</sup>, M. Mambetova<sup>1,2</sup>,  
N. Makayeva<sup>1,2</sup>, K. Aliev<sup>2</sup>, A. Mendibayev<sup>2</sup>,  
M. Atamanov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan  
<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

### ABSTRACT

This review analyzes modern studies of the influence of the nature of perovskite catalyst systems on dry reforming of methane (DRM) and possible ways to improve perovskite catalysts for the production of synthesis gas from two greenhouse gases (CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) have been discussed. It has been established that the properties and catalytic activity of perovskite Ni, Fe, Co, La containing catalysts vary depending on the synthesis method used and the presence of promoters such as ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, and MgO. It has been shown that nanostructured

perovskite catalysts with dispersed active-phase metal nanoparticles are highly reactive and stable at elevated temperatures.

It has been shown that  $\text{LaNiO}_3$  perovskites are highly effective DRM catalysts, and the use of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  as a precursor leads to high catalytic activity. Perovskite  $\text{SrZrRuO}_3$  showed high activity even under extreme conditions of high space velocity, which makes them promising catalysts for DRM. Various perovskite-based catalysts exhibit high catalytic performance and long-term stability without coking.

In general, it follows from the literature review that further research is needed to optimize the physicochemical characteristics of perovskite catalysts for DRM. Perovskite-based catalysts have the potential to play a significant role in reducing greenhouse gas emissions of methane and carbon dioxide.

*Key words:* Carbon dioxide conversion of methane, perovskite catalysts, synthesis gas.

### **Метанның көмірқышқылды конверсиясына арналған перовскиттік катализаторлар. Қысқаша шолу.**

Н. Худайбергенов<sup>1\*</sup>, Г. Ергазиева<sup>1,2</sup>, К. Досумов<sup>1</sup>, М. Анисова<sup>1</sup>, М. Мамбетова<sup>1,2</sup>, Н. Макаева<sup>1,2</sup>, К. Алиев<sup>2</sup>, А. Меңдібай<sup>2</sup>, М. Атаманов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Қазақстан, Алматы, Қазақстан.

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

### **АНДАТПА**

Бұл шолуда перовскиттік катализаторлар жүйесінің табиғатының метанның көмірқышқылды конверсиясына (МКК) әсер етуінің заманауи зерттеулері талданды және екі парниктік газдан ( $\text{CH}_4$  және  $\text{CO}_2$ ) синтездік газды алу үшін перовскит катализаторларын жақсартудың ықтимал жолдары

қарастырылды. Құрамында Ni, Fe, Co, La бар перовскиттік катализаторлардың қасиеттері мен каталитикалық белсенділігі - қолданылатын синтез әдісіне және  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  және  $\text{MgO}$  сияқты промоторлардың болуына байланысты өзгеретіні анықталды. Дисперсті белсенді фазалық металл нанобөлшектері бар нанокұрылымды перовскит катализаторлары жоғары реакциялық қабілеті бар және жоғары температурада тұрақты екендігі көрсетілген.

$\text{LaNiO}_3$  перовскиттері жоғары тиімді МКК катализаторлары екендігі көрсетілді, ал  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  -ді прекурсоры ретінде пайдалану жоғары каталитикалық белсенділікке әкеледі.  $\text{SrZrRuO}_3$  перовскиті жоғары көлемдік жылдамдықтың экстремалды жағдайында да жоғары белсенділік көрсетті, бұл оларды МКК үшін перспективті катализаторлар етеді. Перовскит негізіндегі әртүрлі катализаторлар жоғары каталитикалық өнімділікті және кокстелмей ұзақ мерзімді тұрақтылықты көрсетеді. Тұтастай алғанда, әдебиеттерге шолу нәтижесінде МКК үшін перовскит катализаторларының физика-химиялық сипаттамаларын оңтайландыру үшін қосымша зерттеулер қажет екендігі анықталды. Перовскит негізіндегі катализаторлар метан мен көмірқышқыл газының парниктік газдар шығарындыларын азайтуда маңызды рөл атқара алады.

*Түйін сөздер:* Метанның көмірқышқылды конверсиясы, перовскиттік катализаторлар, синтез газ.