

**ВЛИЯНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА НА ЕГО
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ
КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

**Р. Р. ГРИГОРЯН¹, С. Д. АРСЕНТЬЕВ¹, С. Г. АЛОЯН²,
В. Р. АРУТЮНЯН² и Л. А. ТАВАДЯН¹**

¹ Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: ritarub@mail.ru

² Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10
E-mail: ionx@ armline.am

Поступило 11 VI 2018

В реакции углекислотной конверсии метана при атмосферном давлении в температурном интервале 400–960 °С изучена каталитическая активность катализаторов, приготовленных на основе нанопорошков карбида вольфрама, полученных механохимическим (МХ) и плазмомеханохимическим (ПМХ) методами. Показано, что катализаторы WC с размером частиц 40 нм, изготовленные плазмомеханохимическим методом, обладают более высокой каталитической активностью. Показано также, что с уменьшением размера частиц от 40 до 18 нм активность катализатора на основе WC (ПМХ) повышается и конверсия метана возрастает более, чем в два раза. Конверсия метана на этом катализаторе достигает 55% при 950 °С.

Рис. 3, табл. 3, библиографические ссылки 23.

Синтез-газ является сырьём для получения оксигенатов (метанола, диметилового эфира, синтетических моторных топлив и других ценных кислородсодержащих соединений), оксосинтеза (синтез альдегидов, спиртов, кислот), синтеза Фишера-Тропша [1]. Существует три метода окислительной конверсии метана в синтез-газ: паровая конверсия, парциальное окисление кислородом и углекислотная конверсия. В последние годы особое внимание уделяется исследованию углекислотной конверсии метана (УКМ) [2-9], поскольку этот метод позволяет

получать синтез-газ с оптимальным мольным отношением $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:1$. Процесс УКМ протекает соответственно брутто-реакции



В последнее время в этой сфере большое внимание уделяется применению перспективных катализаторов на основе наноразмерных порошков. Благодаря своим малым размерам нанопорошки обладают рядом уникальных свойств, которые представляют интерес для исследователей в различных областях современной науки [10, 11], в частности, при создании активных и при этом стабильных наноразмерных катализаторов для реакции углекислотной конверсии метана [12-17].

Следует отметить также, что осуществление процесса углекислотной конверсии метана может служить эффективным способом утилизации газов, в частности, диоксида углерода, вызывающих парниковый эффект [4, 18].

Среди систем, применяемых для УКМ, преобладают нанесённые гетерогенные катализаторы [2, 3, 13-15], активными компонентами которых являются химические элементы подгруппы железа (чаще всего, никель и кобальт) или благородные металлы (менее предпочтительные с экономической точки зрения) [15], а также карбиды вольфрама и молибдена [5-7, 16-17]. Основным препятствием к использованию никелевых катализаторов углекислотной конверсии метана является их лёгкая отравляемость образующимся в ходе реакции коксом, что приводит к потере каталитической активности. В случае применения карбидов металлов кокс не образуется и закоксовывание поверхности не происходит, однако возможна дезактивация катализатора вследствие его окисления [2, 5-7, 17].

В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск путей преодоления указанных недостатков. Повысить активность катализаторов можно, переведя их в ультрадисперсное состояние, что сопровождается увеличением удельной поверхности и способствует образованию каталитически активных дефектных структур. Последние могут вызвать изменение как количества, так и свойств поверхностных активных центров.

Перспективными способами получения наноразмерных карбидов металлов, металлов и их сплавов являются механохимический (МХ) и плазмомеханохимический методы (ПМХ) [11, 19-21]. Механическая обработка твёрдых смесей в вибрмельницах приводит к измельчению и пластической деформации веществ, ускоряет массоперенос и перемешивание компонентов смеси на квазимолекулярном уровне, активирует химическое взаимодействие твёрдых реагентов.

В последнее время особое внимание уделяется методам плазмомеханохимического синтеза катализаторов, который сочетает механическое

измельчение исходных твёрдых реагентов с одновременным воздействием на него электрического разряда [21]. При использовании этого метода электрический разряд проходит через частицы порошка и между вибрирующими шарами, что обеспечивает особые условия для получения целевого наноразмерного продукта. Нанопорошки металлов и их сплавов, получаемые таким способом, обладают уникальными показателями качества [22].

Целью настоящего исследования было изучение влияния метода получения катализатора на процесс углекислотной конверсии метана на катализаторах, изготовленных на основе нанопорошков карбида вольфрама, синтезированных механохимическим и плазмомеханохимическим методами.

Экспериментальная часть

Синтез нанопорошков WC осуществлялся в специальном реакционном модуле, схематически представленном на рис. 1. Он состоял из двух реакторов, представляющих собой вибротельности 4, механореакторы цилиндрической формы (1, 2) с внутренним диаметром 50 мм и длиной 100 мм, изготовленные из нержавеющей стали марки AISI310S и снабженные системой подачи и вывода газа 3. В качестве мелющих тел использовали металлические шары (сталь Р6М5) диаметром 8 мм, заполняющие 3/4 объема реакторов. Измельчение производили в атмосфере аргона при частоте колебаний 25 Гц и амплитуде 4 мм в двух режимах: МХ (реактор 1) и ПМХ (реактор 2). Для подвода высокого электрического напряжения реактор 2 был снабжён двумя торцевыми дисками из фторопласта с центральными металлическими полыми электродами 5, выполненными в виде штуцеров, для одновременного ввода газа и генерирования высоковольтных импульсов (электроискровой разряд). Высокое электрическое напряжение (30 кВ, 50 Гц, ток ~200 мкА) создавали с помощью преобразователя 6.

Синтез карбида вольфрама осуществляли из оксида вольфрама (WO_3) в присутствии восстановителей – магния и углерода. Применялись оксид вольфрама марки "х.ч.", магний чистотой 99.95% с размером частиц 50-80 мкм, а в качестве углеродсодержащего реагента использовали графит марки ГМЗ ОСЧ (80–100 мкм). Реагенты, взятые в стехиометрическом соотношении, предварительно обрабатывали при температуре 120°C в течение 3 ч в вакуумной ($P = 10$ Па) печи с целью десорбции воздуха и влаги, затем загружали по 20 г реакционной смеси в каждый реактор.

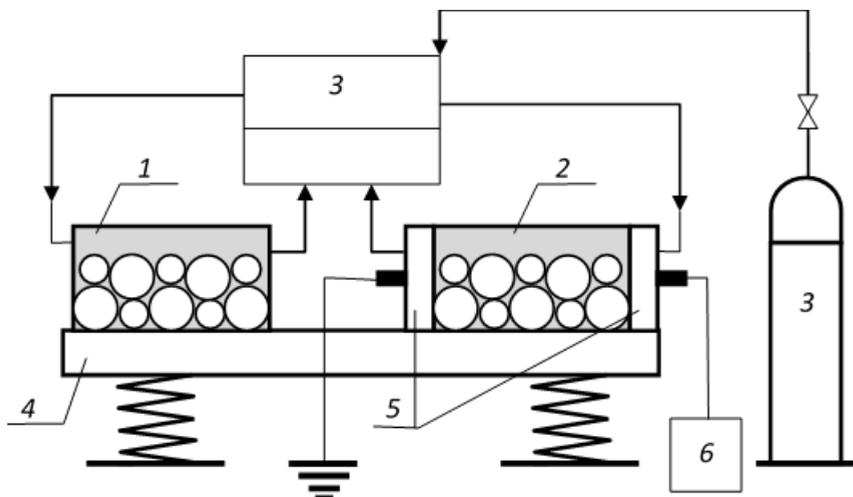


Рис. 1. Реакционный модуль: 1, 2 – механореакторы, 3 – система подачи и вывода газа, 4 – вибромельница, 5 – торцевые диски с электродами, 6 – генератор высоковольтных импульсов.

Механохимический синтез, в зависимости от необходимой степени измельчения, проводился в течение 5-9 ч. В частности, для получения нанопорошка WC с размером частиц ~40 нм процесс измельчения длился ~8 ч.

Плазмомеханохимический синтез состоял из двух последовательных стадий:

- первая стадия длительностью ~45 мин обеспечивала активацию компонентов и протекание реакции образования WC;
- вторая стадия длительностью 30-60 мин с подачей высоковольтных импульсов, обеспечивала образование кристаллитной структуры и завершение реакции.

Во всех случаях образование карбида вольфрама фиксировалось по резкому скачку температуры, измеряемой помещённой в реактор термомпарой.

Полученный продукт подвергался отмывке в растворе соляной кислоты плотностью 1.15 г/см³ и в растворе хлорной кислоты (HClO₄) при кипячении, для удаления непрореагировавшего углерода.

Из нанопорошков WC, полученных методами МХ, ПМХ, а также смеси (WC + W₂C) прессованием готовили таблетки диаметром 2 см и толщиной 0.15 см, которые дробили и отбирали фракцию размером 1-2 мм для изготовления образцов катализаторов.

Рентгенофазовый анализ полученных нанопорошков проводили на дифрактометре "URD 63" (VEB "Carl Zeiss Jena", DDR) с использованием излучения CuK. Линии дифрактограмм идентифицировали по базе данных JCPDS-ICDD 2004. Морфологию карбидов вольфрама исследо-

вали на сканирующем электронном микроскопе "VEGA TS 5130 MM" ("Tescan", Чехия). Удельная поверхность определялась методом БЭТ с использованием прибора "Accusorb 2300A" (Micrometrics, USA). Элементный анализ образцов выполняли на микроанализаторе "INCA Energy 300" ("Oxford Instruments", England).

Каталитические свойства порошков в процессе углекислотной конверсии метана исследовали в проточных условиях при давлении 650 Торр. Навеску катализатора 1.2 г смешивали с дроблённым кварцем (фракция 2-2.5 мм) до получения объема 1 см³, помещали в U-образный кварцевый реактор диаметром 0.8 см и при температуре 400-960°C подавали смесь газов состава CH₄:CO₂ = 1:1 с объемной скоростью 50 см³/мин. Метан и диоксид углерода имели чистоту не менее 99%.

Исходную смесь и конечные продукты анализировали методами газовой и газо-жидкостной хроматографии на хроматографах "ЛХМ-7А", "ГАЗОХРОМ 3101" и "G3581 490 Micro GC" (Agilent, USA). Для анализа CH₄, CO₂, CH₂O, H₂O и CH₃OH использовали колонку, заполненную полимерным сорбентом Porapak N (l = 3 м, T = 118°C, Q = 60 см³/мин, газ-носитель – гелий). Метанол, этанол и ацетальдегид определяли на колонке, заполненной 20% ПЭГА, нанесённом на хромосорб W (l = 3 м, T = 118°C, Q = 40 см³/мин, газ-носитель – гелий). Анализ H₂, CO и CH₄ проводили на колонке, заполненной молекулярным ситом 5Å (l = 10 м, T = 50°C, Q = 10 см³/мин, газ-носитель – аргон). В качестве детектора во всех случаях использовали катарометр.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведены дифрактограммы нанопорошков WC и смеси (WC + W₂C), полученные методами МХ и ПМХ. Можно видеть, что на рентгенограммах 2 и 4 присутствуют рефлексы, соответствующие рефлексам WC производства фирмы Alldyne Powder Technologies.

Элементный анализ образца, изготовленного методом ПМХ (табл. 1), показал, что в продукте синтеза присутствуют 93 масс.% металлов, составляющих смесь, а также примеси 6,7 масс.% С и 0.3 масс.% O₂. На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок порошка WC, полученного ПМХ методом. Как видно из снимка, в образце присутствует большое количество наноразмерных частиц, в основном в виде агломератов размером ~200 нм.

Элементный состав образца, полученного ПМХ способом

Элемент	Вес, %
W	93
C	~6.7
O ₂	0.3
Итого	100

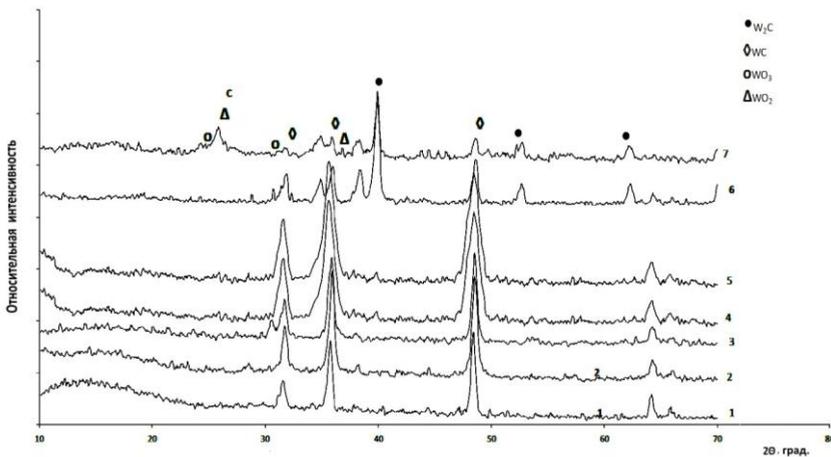


Рис. 2. Дифрактограммы нанопорошков: 1 – WC (Alldyne Powder Technologies), 2 – WC(MX) до УКМ, 3 – WC(MX) после УКМ, 4 – WC(ПМХ) до УКМ, 5 – WC(ПМХ) после УКМ, 6 – 40% WC+60%W₂C (ПМХ) до УКМ, 7 – 40%WC+60%W₂C(ПМХ) после УКМ.

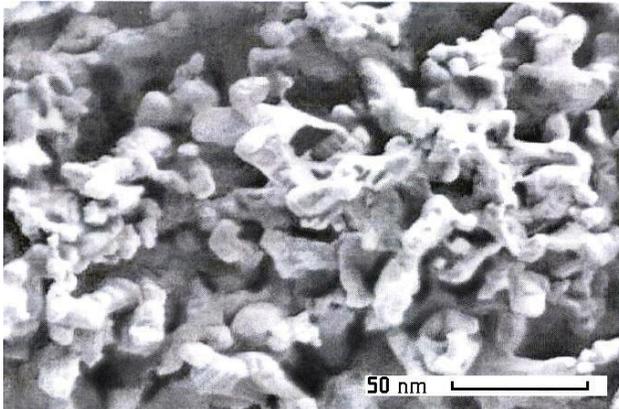


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок порошка WC, полученного ПМХ-методом.

Для определения размеров кристалликов WC использовали уравнение Дебая-Шеррера [23]. Расчёт проводился с помощью программы Origin Pro7.0. На основе дифракционных кривых, представленных на рис. 2, используя формулу Дебая-Шеррера, были рассчитаны размеры кристаллитов, для $\theta = 17.88_{(100)}$ ($d = 2,52 \text{ \AA}$). Размер кристаллитов нанопорошков WC до и после реакции углекислотной конверсии

метана приведены в табл. 2, из которой видно, что в результате реакции происходит увеличение размеров частиц катализатора, что, возможно, связано с образованием агломератов при подаче смеси в реактор. Очевидно, что агломерация происходит на начальных стадиях процесса, поскольку спустя некоторое время реакция протекает стабильно и получают воспроизводимые результаты.

Таблица 2

**Размер кристаллов WC, рассчитанный по формуле Дебая-Шерера
для $\theta = 17.88(100)$ ($d=2.52 \text{ \AA}$)**

№	Соединение	$\beta \times 10^{-3}$	L, nm
1	WC "Alldyne Powder Technologies"	15.26	998
2	WC(MX), до реакции	3.8	40
3	WC(MX), после реакции	3.5	43.3
4	WC(ПМХ), до реакции	8.4	18
5	WC(ПМХ), после реакции	4.5	34
6	(WC + W ₂ C)(ПМХ), до реакции	3.8	40
7	(WC + W ₂ C)ПМХ, после реакции	3.3	46
8	WC(ПМХ), до реакции	3.8	40
9	WC(ПМХ), после реакции	3.4	45.2
10	WC(ПМХ), до реакции	4.3	35.7
11	WC(ПМХ), после реакции	3.8	40
12	WC(ПМХ), до реакции	8.7	17.6
13	WC(ПМХ), после реакции	4.5	34
14	(WC + W ₂ C)ПМХ, до реакции	4.1	37.3
15	(WC + W ₂ C)ПМХ, после реакции	3.5	43.3

Проведенные в аналогичных условиях опыты показали, что до температуры 960°C в реакторе, заполненном только насадкой из кварцевого стекла, углекислотная конверсия метана не протекает. Также было установлено, что на катализаторе, приготовленном с использованием WO₃, в исследованном температурном интервале превращение метана не наблюдается.

Полученные экспериментальные данные по температурной зависимости конверсии метана на изученных катализаторах приведены в табл. 3.

При использовании в качестве катализатора карбида вольфрама, произведенного фирмой *Alldyne Powder Technologies*, превращение CH₄ начиналось при 530°C, и при температуре 780°C его конверсия достигала 11.9%. При дальнейшем повышении температуры баланс по углероду (количество образующегося СО при определённой конверсии метана и СО₂) нарушался из-за образования на поверхности катализатора продуктов углеродного уплотнения. Действительно, как следует из литературных данных [2, 13, 14], образование продуктов

уплотнения (кокса) при УКМ протекает преимущественно при высоких температурах.

Таблица 3

Зависимость конверсии метана от температуры на изученных катализаторах

Т °С	Конверсия метана, %					
	WC (Alldyne Powder Technologies)	WC (МХ 40 нм)	WC (ПМХ 40 нм)	WC (ПМХ 35.7 нм)	WC (ПМХ 18 нм)	WC+W2C (ПМХ 40 нм)
580		6.9	7.0	7.2	7.5	
588		6.9	7.1	7.5	7.8	
630		7.1	7.4			
650	6.9	7.3	7.6	7.9	8.7	6.9
651	6.9	7.3	7.6	7.9	8.7	6.9
658	6.9	7.4	7.8	8	8.9	6.9
668	7.2					
705	10.8	8.5	10.5	12.5	15.5	7.1
710		8.5			17	
738		9.6			19	
746		11	12			
780	11.9	12.5	14	18	24.5	8.1
781	11.9					8.1
791				20	27	
810		13	16.5	22	32	12
820		13.7				
843		13.9	17	23.5	35.7	12
869		14				
871			18.5			
887		15	19.2	25.5	40.3	
924		17	22	32	51	
941		17.5	25.5	35	55	
946		18,9	26	35	55	
950		18.9	26	35	55	

Для выяснения влияния способа изготовления нанопорошка WC при использовании в качестве катализатора нанопорошка WC (40 нм), приготовленного механохимическим (МХ) и плазмомеханохимическим (ПМХ) методами, в сопоставимых условиях были проведены опыты по углекислотному превращению метана. Эксперименты показали, что в присутствии обоих катализаторов превращение CH_4 начиналось при 530°C . При увеличении температуры до 950°C конверсия метана при использовании нанопорошка WC (40 нм), приготовленного механохимическим (МХ) способом, конверсия CH_4 достигала 18.9%, а на нанопорошке WC (40 нм), приготовленном плазмомеханохимическим (ПМХ)

способом, конверсия CH_4 достигает 26%. Очевидно, что метод ПМХ позволяет получать более эффективные катализаторы, чем МХ. В обоих случаях баланс по углероду сохраняется. Основные продукты, образующиеся при проведении процесса УКМ на этих катализаторах – CO и H_2 , которые являются компонентами синтез-газа. В процессе углекислотной конверсии метана селективность по CO – 100%, т.е. израсходованные исходные CH_4 и CO_2 полностью превращаются в оксид углерода и водород.

Для выяснения влияния размера наночастиц на процесс УКМ плазмомеханохимическим способом были приготовлены нанопорошки WC со средним размером частиц 18 и 35.7 нм. Эксперименты показали, что в этих случаях превращение CH_4 начинается при 500°C, и с увеличением температуры до 950°C конверсия метана достигает 35 и 55%, соответственно. Таким образом, полученные результаты показывают, что уменьшение размера частиц катализатора приводит к росту конверсии метана.

Как видно из рис. 2, на дифрактограмме образца WC (МХ) (кр. 2) после реакции УКМ появляются фазы W_2C и WO_3 (кр. 3). В случае WC (ПМХ) на дифрактограмме образца (рис. 2, кр. 4) после реакции УКМ также появляются фазы W_2C и WO_3 (кр.5).

С целью выяснения роли W_2C плазмомеханохимическим способом был приготовлен катализатор с использованием смеси нанопорошков различных карбидов вольфрама – $\text{WC}(40\%) + \text{W}_2\text{C}(60\%)$ с размером частиц 40 нм. Из табл. 3 видно, что конверсия метана на этом катализаторе при всех температурах меньше конверсии метана на катализаторе WC ПМХ(40 нм), и при 780°C разница достигает 1.7 раза. Исходя из полученных результатов можно предположить, что на катализаторе $\text{WC}(40\%) + \text{W}_2\text{C}(60\%)$ с размером частиц 40 нм активна только фаза 40% WC , а на фазе W_2C углекислотная конверсия метана практически не протекает.

Стабильность катализатора, изготовленного на основе порошка WC с размером частиц 40 нм проверялась при длительной его работе. Было установлено, что в течение 600 ч эксплуатации деактивация катализатора не происходит.

Сравнение полученных результатов (табл. 3) показывает, что наилучшим катализатором является WC с размером частиц 18 нм, полученный плазмомеханохимическим методом. Как видно из данных табл. 3, конверсия метана на всех изученных катализаторах растет с увеличением температуры. На катализаторе WC (ПМХ) с размером частиц 18 нм конверсия метана при 950°C в 2.1 раза больше по сравнению с катализатором WC (ПМХ) с размером частиц 40 нм, и приблизительно в 3 раза больше по сравнению с катализатором WC (МХ) с размером частиц 40 нм.

Таким образом, сравнение результатов в процессе углекислотной конверсии метана, полученных на катализаторах WC с размером частиц 40 нм, изготовленных с применением методов МХ и ПМХ, показывает, что нанопорошок, изготовленный методом ПМХ, обладает более высокой каталитической активностью и стабильностью. Показано также, что с уменьшением размера частиц от 40 до 18 нм активность катализатора на основе WC (ПМХ) повышается и конверсия метана возрастает более, чем в два раза.

Авторы выражают особую благодарность некоммерческой организации "Analysis Research and Planning for Armenia" (ARPA Institute, U.S.A.) за предоставление хроматографа Agilent G3581 490 Micro GC.

**ՎՈՒՅՐԱՄԻ ԿԱՐԲՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿԻ ԱՉԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ՆՐԱ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԿՏԻՎՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ ՄԵԹԱՆԻ ԱԾԽԱԹ-ՎԱՅԻՆ
ՓՈԽԱՐԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻՎՅՈՒՄ**

**Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Դ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ, Ս. Գ. ԱՈՅԱՆ,
Վ. Ռ. ՆԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Լ. Ա. ԹԱՎԱԴՅԱՆ**

*Օքսիդենտների (մեթանոլ, դիմեթիլային եթեր, շարժիչների արհեստական վառելա-
նյութ և այլ թթվածին պարունակող թանկարժեք միացություններ), օքսո-սինթեզի(ալդե-
հիդների, սպիրտների, թթուների սինթեզ), Ֆիչեր-Տրոպչի սինթեզի արտադրության
համար հույս է համարվում սինթեզ-գազը: Սինթեզ-գազի ստացման եղանակներից մեկն
է մեթանի ածխաթթվային փոխարկումը: Վերջին ժամանակներս մեծ ուշադրություն է
դարձվում այդ բնագավառում նանոչափ փոշիների հիման վրա արդյունավետ կատալի-
զատորների օգտագործմանը: Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրվել է մեխանոքիմիա-
կան և պլազմոմեխանոքիմիական եղանակով ստացված վոլֆրամի կարբիդի նանոփո-
շիների հիման վրա պատրաստված կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվությունը
մեթանի ածխաթթվային փոխարկման ռեակցիայում մթնոլորտային ճնշման տակ 400-
960°C ջերմաստիճանային միջակայքում: Այդ կատալիզատորների վրա պրոցեսի ընթաց-
քում ստացված հիմնական վերջնանյութերն են համարվում CO և H₂, որոնք սինթեզ-
գազի կոմպոնենտներն են: Ցույց է տրված, որ պլազմոմեխանոքիմիական եղանակով
ստացված 40նմ մասնիկի չափերով WC-ի կատալիզատորները ունեն ավելի բարձր
կատալիտիկ ակտիվություն: Ցույց է տրված նաև, որ պլազմոմեխանոքիմիական եղանա-
կով ստացված վոլֆրամի կարբիդի նանոփոշիների հիման վրա պատրաստված կատալի-
զատորների մասնիկների չափերի փոքրացումը 40-ից մինչև 18 նմ կատալիտիկ
ակտիվությունը մեծանում է, մեթանի փոխարկումը մեծանում է ավելի քան երկու
անգամ: Մեթանի փոխարկումը այդ կատալիզատորի վրա 950 °C-ում հասնում է 55%-ի:
Կատալիզատորի կայունությունը ստացված 40նմ մասնիկի չափերով WC-ի փոշու հիման
վրա ստուգվել է նրա երկարատև աշխատանքի ընթացքում: Նկատվել է, որ 600 Ժ
աշխատանքի ընթացքում կատալիզատորի ապակտիվացում տեղի չի ունենում:*

INFLUENCE OF THE METHOD OF TUNGSTEN CARBIDE PREPARATION ON ITS CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE

R. R. GRIGORYAN, S. D. ARSENTEV, S. G. ALOYAN,
V. R. ARUTYUNYAN and L. A. TAVADYAN

A. B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: ritarub@mail.ru

Synthesis gas is a raw material for the production of oxygenates (methanol, dimethyl ether, synthetic motor fuels and other valuable oxygen-containing compounds), oxo synthesis (synthesis of aldehydes, alcohols, acids), Fischer-Tropsch synthesis. One of the ways of synthesis gas production is carbon dioxide conversion of methane. Recently, in this sphere, much attention has been paid to the use of promising catalysts based on nanosized powders. In the present work, the catalytic activity of catalysts prepared on the basis of nanopowders of tungsten carbide obtained by mechanochemical and plasmomechanochemical methods in the reaction of carbon dioxide conversion of methane at atmospheric pressure in the temperature range 400-960°C was studied. The main products formed during the process on these catalysts are CO and H₂, which are components of the synthesis gas. It is shown that WC catalysts with a particle size of 40 nm produced by the plasmomechanochemical method have a higher catalytic activity. It is also shown that as the particle size decreases from 40 to 18 nm, the activity of the catalyst based on WC (PMC) increases and the methane conversion increases more than twice. The methane conversion on this catalyst reaches 55% at 950 °C. The stability of the catalyst, prepared on the basis of WC powder with a particle size of 40 nm, was checked during its long operation. It was found that during 600 hours of operation deactivation of the catalyst does not occur.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтез-газа. М., Химия, 1987, 247 с. (Sheldon R.A. Chemicals from synthesis gas. Holland: D. Reidel Publ. Co., 1983, 202 P.)
- [2] Крылов О.В. // Рос. хим. журнал, т. 46, №1, с. 19.
- [3] Shang R., Guo X., Mu Sh., Wang YL., Jin G., Kosslick H., Schulz A., Guo X.Y. // Int. J. Hydrogen Energy, 2011, v. 36, №8, p. 4900.
- [4] Fan M.S., Abdullah A.Z., Bhatia S. // Int. J. Hydrogen Energy, 2011, v. 36, №8, p. 4875.
- [5] Григорян Р.Р., Вартикян Л.А., Мнацаканян Р.А., Зурначян А.Р. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №4, с. 535.
- [6] York A.P.E., Claridge J.B., Brungs A.J., Tsang S.C., Green M.L.H. // Chem. Commun., 1997, №1, p. 39.
- [7] Zhiwei Yao, Jun Jiang, Yu Zhao, Fubing Luan, Jiang Hu, Yan Shi, Haifeng Gao, Haiyan Wang // RSC Adv., 2016, v. 6, p. 19944.
- [8] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V., Ismagilov Z.R. // Eurasian ChemTech Journal, 2010, v. 12, p. 97.
- [9] Osarieme Uyi Osazuwa, Chin Kui Cheng // Journal of Cleaner Production. 2017, v. 148, №1, p. 202.

- [10] *Третьяков Ю.Д.* Нанотехнологии. М., Физматлит, 2009. 368 с.
- [11] *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматлит, 2007, 416 с.
- [12] *Григорян Р.Р., Вартикян Л.Л., Тавадян Л.А., Алоян С.Г, Арутюнян В.Р.* // Кинетика и катализ, 2014, т. 55, №2, с. 234.
- [13] *Ma J., Sun N., Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y.* // Catal. Today, 2009, v. 148, p. 221.
- [14] *Guo J., Lou H., Zhao H., Chai D., Zheng X.* // Appl. Catal. A. General, 2004, v. 273, p. 75.
- [15] *Liu D., Ni W. Cheo E., Wen Y. Lim Y., Borgna A., Lau R., Yang Y.* // Catal. Today, 2010, v. 154, №3-4, p. 229.
- [16] *Sehested J., Jacobsen C.J.H., Rokni S., Rostrup-Nielsen J.R.* // J. Catal., 2001, v. 201, p. 206.
- [17] *Qiangui Yan, Yongwu Lu, Filip To, Yebo Li, Fei Yu* // Catalysis Science Technology, 2015, v. 5, p. 3270
- [18] *Арутюнов В.С.* // Рос. хим. журнал, 2001, т. 45, №1, с. 55
- [19] *Calka A., Wexler D.* // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials., 2004, v. 20-21, p. 111.
- [20] *Wexler D., Calka A., Dunne D.* // Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials, 2005, v. 26. ISSN 1422-6375, p. 16.
- [21] *Calka A., Wexler D.* // Mater. Sci. Forum, 2002, v. 368-388, p. 125.
- [22] *Молчанов В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии, 2000, т. 69, №5, с. 476.
- [23] *Langford J.I., Wilson A.J.C.* // J. Appl. Cryst., 1978, v. 11, p. 102.
<https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.