

М.Л.ШИШКОВА¹, Н.В.ЯКОВЛЕВА¹

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СИСТЕМ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ ПРИРОДНОГО ГАЗА: СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В статье рассматриваются научно-технические и технологические вопросы создания каталитически активных композиций для иммобилизованных катализаторов систем паровой конверсии углеводородного сырья в водородное топливо. Исследуются процессы синтеза каталитических порошковых смесей и получение на их основе функциональных покрытий с использованием перспективного метода сверхзвукового холодного газодинамического напыления. Приведены результаты экспериментальных исследований в области создания катализаторов паровой конверсии метана в водородсодержащее топливо на металлическом носителе (лента Х15Ю5) при использовании в качестве исходных материалов композиционные порошковые смеси (Ni-Al- Al(OH)₃ – Ca(OH)₂-Mg(OH)₂).

Ключевые слова: системы паровой конверсии, порошковая каталитически активная смесь, функциональное покрытие, морфология поверхности, ленточный носитель, промотор.

In article scientific and technical and technological questions of creation catalytically of active compositions for the immobilized catalysts of systems of steam conversion of hydrocarbonic raw materials in hydrogen fuel are considered. Processes of synthesis of catalytic powder mixes and receiving on their basis of functional coverings with use of a perspective method of supersonic cold gasdynamic dusting are investigated. Results of pilot studies in the field of creation of catalysts of steam conversion of methane are given to hydrogenous fuel on the metal carrier when using as initial materials composite powder mixes (Ni-Al-Al(OH)₃ – Ca(OH)₂-Mg(OH)₂).

Keywords: systems of steam conversion, active mix powder catalytically, functional covering, surface morphology, tape carrier, promoter.

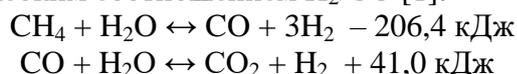
Введение

Растущие потребности общества в энергии, сокращение запасов традиционных нефтегазовых энергетических носителей и присущий им целый ряд экологических проблем обуславливают поиск новых альтернативных источников энергии и эффективных технологий их получения. Перспективным направлением в решении экологических проблем энергообеспечения является водородная энергетика.

Водород в качестве топлива выгодно отличается от традиционных энергоносителей высокой энергетической емкостью, практически неисчерпаемостью запасов, широкими возможностями его получения, а также является самым экологически чистым топливом, поскольку продуктом горения водорода является вода.

¹ НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург. E-mail: mail@crism.ru

Около 85% производимого в мире водорода получают в процессе паровой конверсии природного газа. Паровой риформинг отличается относительно низким энергопотреблением и высоким соотношением H_2/CO [1]:



Традиционно в реакции паровой конверсии применяется катализатор, представляющий собой активный металл, нанесенный на оксидный носитель. В связи с тем, что промышленные катализаторы, использующие носители на основе гранулированной керамики, не отвечают требованиям снижения газодинамического сопротивления катализаторов и высокого сопротивления термоудару, а также способностью работать при высоких температурах для применения в новых областях техники, то становится очевидной необходимость разработки нового подхода к созданию как самих катализаторов, так и блоков конверсии в целом. Этим требованиям удовлетворяет ряд разрабатываемых в настоящее время, в частности, в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», каталитических покрытий в виде активного композитного слоя (планарных катализаторов), закрепленных на металлическом носителе.

Металлический носитель (подложка) обеспечивает формирование каталитического элемента реактора с упорядоченным пространственным расположением катализатора и в оптимальной для конкретного процесса форме, позволяет снизить газодинамическое сопротивление блоков, добиться увеличения продолжительности функционирования блока благодаря высокой коррозионной стойкости [2].

В сравнительных условиях процесса катализаторы на металлических носителях по сравнению с аналогами на керамических носителях оказываются более термостабильными (выдерживают многократные перегревы до 1000°C), долговечными, а также обеспечивают более глубокую конверсию в отдельных случаях при более низких температурах. Благодаря меньшей толщине стенки (большему проходному сечению) они оказывают меньшее сопротивление газовому потоку, более стойки к динамическим воздействиям. Высокая теплопроводность металлического носителя уменьшает опасность перегревов катализаторов в экзотермических процессах полного окисления CO , органических соединений и позволяет целенаправленно подводить теплоту в эндотермических процессах [3-5].

В настоящее время перспективными катализаторами паровой конверсии природного газа являются катализаторы состава $Ni-Al-Al_2O_3-CaO-MgO$ [6-12]. Никелевый катализатор применяется в химических процессах переработки углеводородного топлива, благодаря высокой каталитической активности и низкой стоимости. Анализ научной литературы и проведенные ранее исследования показывают, что лучшим носителем катализатора является гамма-оксид алюминия $\gamma-Al_2O_3$ [13]. $\gamma-Al_2O_3$ – амфотерный оксид, обладающий высокоразвитой поверхностью, высокой пористостью, относится к тугоплавким оксидам, способным стабилизировать мелкодисперсные частицы нанесенного активного компонента, имеющего более низкую температуру плавления.

Введение щелочноземельных промоторов оказывает положительное действие на термостабильность и активность катализатора за счет снижения закоксовываемости и стабилизации структуры переходной формы оксида алюминия.[13-16].

Проведенные в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» исследования показали, что для получения катализатора на основе $\gamma-Al_2O_3$, нанесенного на металлический носитель, весьма перспективно использование метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) [17], разработанного на основе эффекта закрепления частиц, движущихся в гетерофазном

потоке со скоростью до 2-3 М, на нормально расположенную поверхность носителя при соударении с ней. В этом случае температура переносимых газом частиц значительно меньше температуры плавления (80-120 °С), разогрев частиц происходит за счет преобразования кинетической энергии в тепловую при столкновении с подложкой [18]. В работе [18] экспериментально показано, что для обеспечения высокой адгезионной прочности между катализатором и покрытием в состав катализатора должны входить элементы, содержащиеся и в металлическом носителе. Это обеспечивает минимальную разницу в коэффициентах термического расширения подложки и носителя, что исключает разрушение катализатора при работе под воздействием высокой температуры [17,19-22]. Выполненный в приведенных работах комплекс исследований позволил получить реальные практические результаты по получению катализаторов для паровой конверсии углеводородного сырья в водородсодержащее топливо. Однако, недостаточно изучен механизм формирования каталитически активных покрытий с точки зрения специфических особенностей процесса ХГДН.

Цель работы: синтез и исследование свойств катализаторов паровой конверсии углеводородов в водородсодержащее топливо на объемно-пористом металлическом носителе, полученном за счет преимуществ ХГДН.

Материалы и методы исследования

Работа каталитического блока паровой конверсии метана ведётся в температурном интервале от 600 °С (на входе) до 900 °С (постоянный рабочий режим). В случае экстремальных температурных скачков возможны кратковременные аварийные броски температур до 1300 °С, для чего при выборе температур работы металлического носителя обычно применяется коэффициент запаса 1,3–1,5. Следовательно, сталь подложки должна быть жаропрочна.

В качестве материала для металлического носителя была выбрана жаропрочная сталь ферритного класса марки X15Ю5, химический состав сплава, определённый с помощью рентгено-флуорисцентного анализатора Niton XL3t, представлен в табл. 1.

Содержание Al (4,5-5,5%) в сплаве обеспечивает высокую адгезию композиции с Al₂O₃ [17].

Таблица 1 – Химический состав сплава X15Ю5

Al	C	Ca	Ce	Cr	Mn	Ni	P	S	Si	Ti	Zr
4,50	≤0,08	≤0,1	≤0,1	13,50	≤0,7	≤0,6	≤0,03	≤0,01	≤0,7	0,20	≤0,1
-	0	0	0	-	0	0	0	5	0	-	0
5,50				15,50						0,60	

Формирование объёмно-пористого покрытия методом холодного газодинамического напыления производилось с помощью установки «Димет-403», совмещенной с роботом-манипулятором Kawasaki по следующему режиму:

- давление в камере 6 атм.;
- максимальная температура в камере 600 °С;
- скорость транспортирующего газа (воздуха) 600 м/с;
- расход газа 6,45 г/с;
- расход порошкового материала 1 г/с;
- температура гетерофазного потока 350 °С.
- скорость перемещения сопла задавали с помощью робота-манипулятора Kawasaki v=25 мм/с;
- расстояние от сопла до подложки – 10 мм.

Для напыления подготовлена композиционная смесь состава, приведенного в табл.2.

Выбор размера частиц для напыления обусловлен техническими особенностями ХГДН, исходя из исследований, проведенных ранее [17,23].

Для получения композиционной смеси исходные порошки металлов и гидроксидов металлов подвергались гомогенизации в смесителе типа «пьяная бочка». Напыленные покрытия имели толщину 0,10-0,15 мм.

Таблица 2 – Исходная порошковая смесь для получения покрытий методом ХГДН

Порошок	Концентрация, мас. %	Марка порошка	При напылении использовались порошки фракцией – 10-60 мкм
Ni	30	N3-00-02(Димет)	
Al	40	A10-00 (Димет)	
Al(OH) ₃	20	чда, ГОСТ 11841-76	
Ca(OH) ₂	5	чда, ТУ 6-09-3759-86	
Mg(OH) ₂	5	ч., ГОСТ 9262-77	

Морфологию покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Tescan Vega III.

Для определения фазового состава использовали дифрактометр высокого разрешения Bruker D8 Advance с Cu-анодом.

Измерение величины удельной поверхности проводили на автоматическом анализаторе удельной площади поверхности и пористости «Tristar 3020» фирмы «Micromeritics Instrument Corp» с помощью метода физической сорбции газов, измерение поверхности проводится по методу БЭТ.

Для создания объемно-пористых структур на основе изготовленного ленточного материала использовались методы гофрировки металлокерамического материала с различной величиной шага и направлением гофр. Внешний вид блочного катализатора приведен на рисунке 1.



Рисунок 1 - Металлический блок сотовой структуры

Каталитическую активность измеряли на испытательном стенде на кафедре ОХТик СПбГТИ(ТУ) .

Термообработку покрытий проводили на воздухе в муфельной печи модели «SNOL» при 600 °С с экспозицией 1 час.

Результаты исследований и их обсуждение

За прототип состава каталитически активных порошковых смесей взят используемый на данный момент катализатор паровой и пароуглекислотной конверсии природного газа марки НИАП-18 (производства ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»), широко используемый в промышленности в трубчатых реакторах крупнотоннажных агрегатов по производству аммиака, метанола, установок получения уксусной и муравьиной кислот и технического водорода. Для формирования каталитических покрытий использовались порошковые смеси металлов и гидроксидов металлов. На рисунке 2 представлен внешний вид исходных порошков никеля и алюминия.

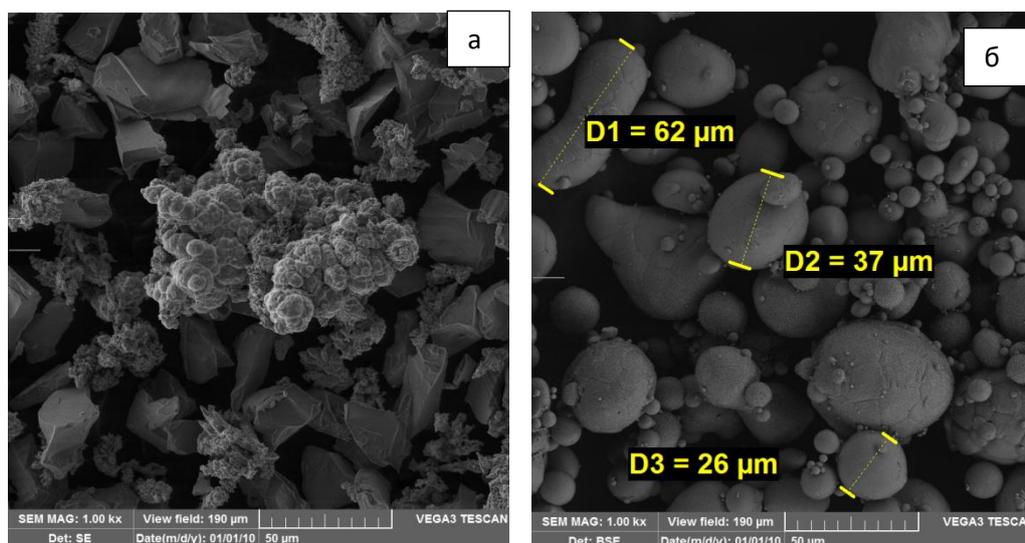


Рисунок 2 - Электронная микрофотография исходного порошка а) Ni; б) Al

Как видно из рисунка 2 исходный порошок алюминия имеет сферическую форму, что должно обеспечить более плотно и равномерно распределенный слой алюминия, а также иметь большую поверхность контакта между частицами.

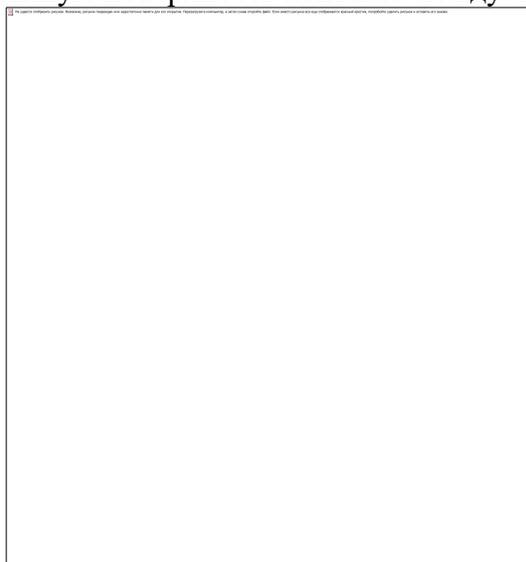


Рисунок 3 – Внешний вид композиционной исходной порошковой смеси

На рисунке 3 приведен внешний вид композиционной исходной порошковой смеси.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что после ХГДН исходной смеси в покрытии обнаруживаются фазы, соответствующие составу исходной смеси (рисунок 4а).

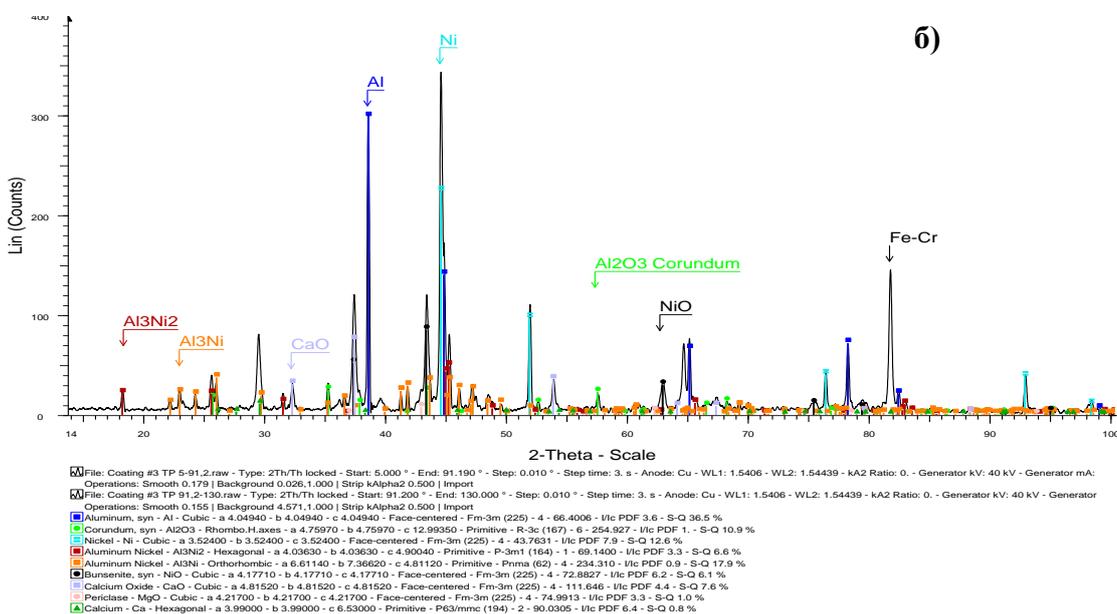
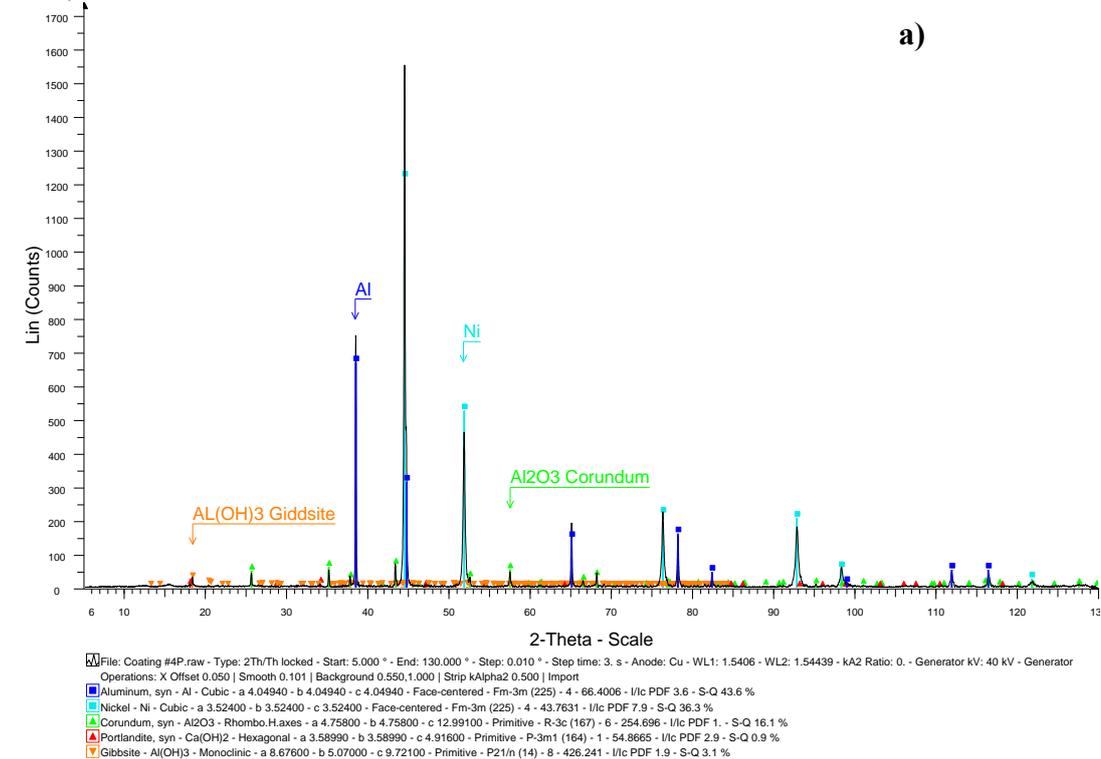


Рисунок 4 - Рентгенограмма покрытия после термообработки

Рентгено-фазовый анализ показывает, что после термообработки покрытие характеризуется наличием интерметаллидных фаз: триалюминид диникеля Al_3Ni_2 и триалюминийникеля Al_3Ni (рисунок 4б). Эти компоненты являются каталитически активными, что должно обеспечить повышение каталитических свойств полученного покрытия [24,25]. В системе Ni–Al, согласно диаграмме состояния, существуют интерметаллиды $NiAl_3$ (42 масс. % Ni), Ni_2Al_3 (59,2 масс. % Ni), $NiAl$ (68,5 масс. % Ni) и Ni_3Al (86,7 масс. % Ni). При повышении концентрации никеля до 78,8 масс. %

образуется эвтектика с температурой плавления 1385 °С. На первой стадии реакции образуется слой интерметаллида NiAl_3 , после чего через слой образовавшегося продукта происходит объемная диффузия элементов с образованием фазы Ni_2Al_3 . Также, следует отметить, что наличие в покрытии Al будет способствовать обеспечению адгезионно-когезионных характеристик.

Важным аспектом для эффективности любой каталитической системы является характер пористости получаемых функциональных покрытий. Предварительные исследования показали, что полученные покрытия имеют мультипористую структуру с преимущественным размером пор 80-160 нм. Однако этот вопрос, являющийся существенным с точки зрения реализации оптимальной скорости протекания каталитических процессов, еще недостаточно изучен и требует дальнейших исследований.

В результате термообработки происходит развитие удельной поверхности, благодаря разложению гидроксидов и перестройке структуры, связанной с образованием интерметаллидов (рисунок 5).

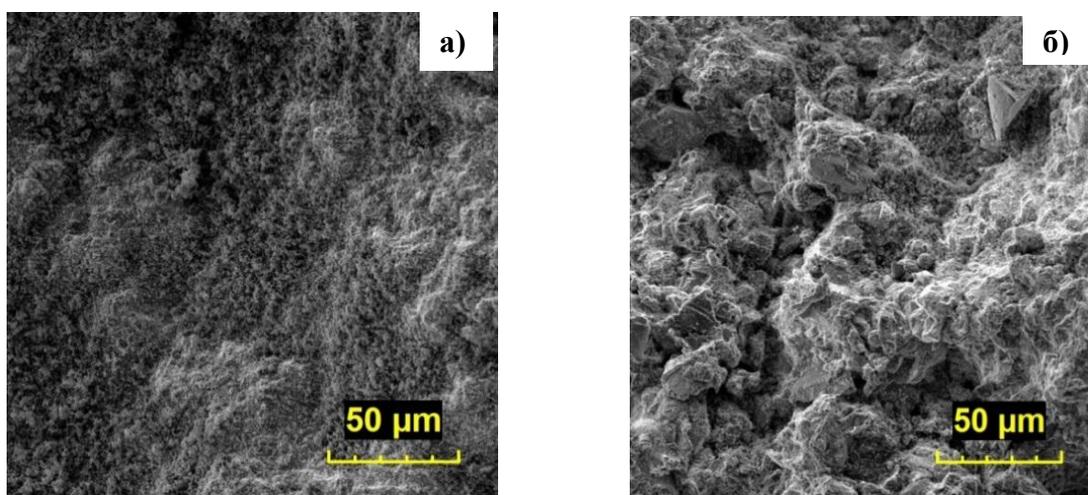


Рисунок 5 - Морфология поверхности покрытий до термообработки (а) и после термообработки (б)

Результаты испытаний показали, что удельная поверхность каталитического слоя составляет 16-29 $\text{м}^2/\text{г}$. Есть основания полагать, что увеличение удельной поверхности происходит за счёт «раскрытия» при термообработке наноразмерных пор. Но это также требует дополнительных исследований.

Важным аспектом эксплуатации систем паровой конверсии является их температурная и временная стабильность. В связи с этим были исследованы зависимости степени конверсии метана и оксида углерода от температуры проведения процесса (рисунки 6, 7).

Степень конверсии в процессе в процессе паровой конверсии метана составила: при $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$: $X = 53,5\%$, при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$: $X = 58,0\%$, $T_{X=50\%} = 580\text{ }^\circ\text{C}$, скорость конверсии составила 72 моль/(г·с). (рисунок 6).

Каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода: $X=92\%$ при температуре 290-310 $^\circ\text{C}$ по CO, $T_{X=50\%} = 238\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 7).

Полученные результаты свидетельствуют о высокой энергии активации синтезированных покрытий и о реальных перспективах их практической реализации.

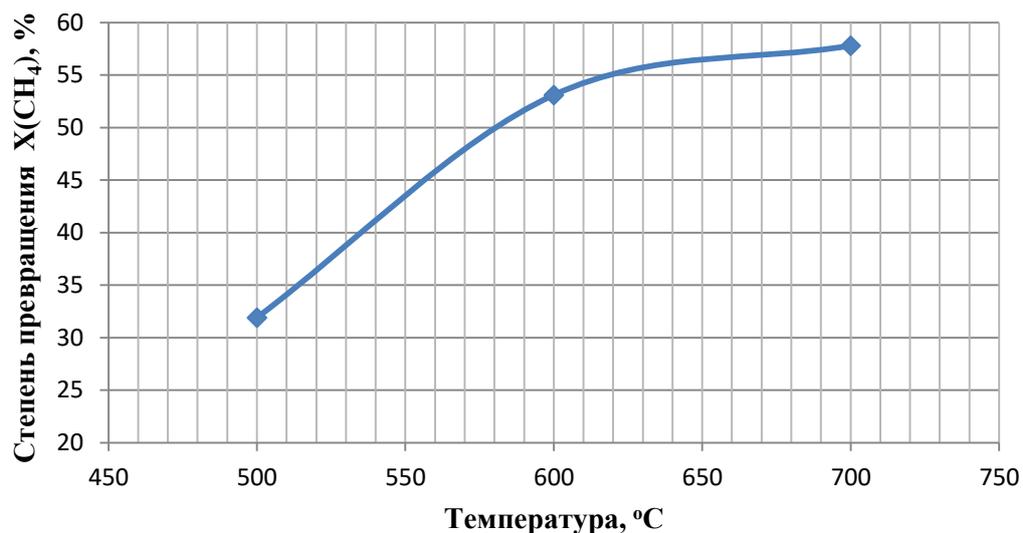


Рисунок 6 - Температурная зависимость степени превращения CH₄

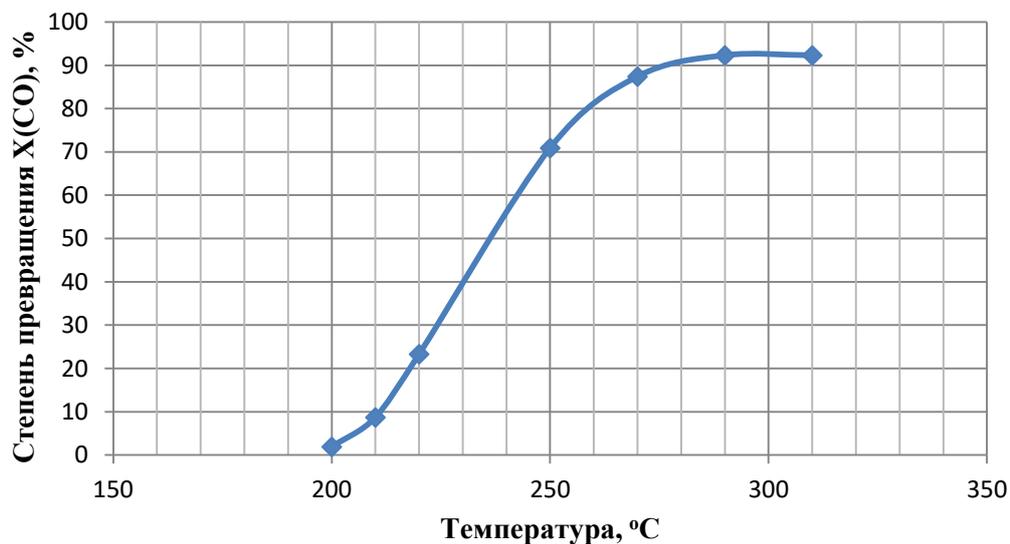


Рисунок 7 - Температурная зависимость степени превращения CO

Исследование стабильности работы катализатора в реакции паровой конверсии метана изучалось в процессе трех циклов восстановления - паровая конверсия метана (таблица 3). Первое восстановление проводилось при 400 °C в течение 2 ч, второе при 400 °C, 1 ч и третье при температуре 600 °C в течение 2 ч. Потеря массы образца при конверсии происходила на 13,3% от исходной массы.

Как видно из таблицы 3, происходит снижение активности катализатора в режиме термоциклирования, в процессе которого происходит его частичная деградация.

Таблица № 3 – Исследование стабильности работы катализатора

Температура, °С	1 конверсия		2 конверсия		3 конверсия	
	Степень конверсии метана X, %	Производительность П, моль/(г*с)*10 ⁶	Степень конверсии метана X, %	Производительность П, моль/(г*с)*10 ⁶	Степень конверсии метана X, %	Производительность П, моль/(г*с)*10 ⁶
500	31,9	39,7	7,4	9,2	1,1	1,4
600	53,1	66,1	19,9	24,8	1,8	2,2
700	57,8	71,9	26,6	33,1	5,1	6,3
750			26,0	32,3	6,3	7,8
Время работы	2 ч 30 мин		2 ч 40 мин		2 ч	

Вероятно, для расширения интервала температурной и временной стабильности необходимо дополнительное легирование катализатора оксидными стабилизаторами (прежде всего оксидами редкоземельных металлов Y_2O_3 , CeO_2 , LaO_2 и др.). Это является следующим этапом комплексных исследований по оптимизации состава катализатора, результаты которых будут опубликованы в следующих работах.

Выводы:

1 Исследован технологический подход формирования объёмно-пористого покрытия методом ХГДН, существенным отличием которого является одностадийность получения каталитически активного материала.

2 В результате термообработки по указанному режиму ХГДН, покрытие формирует каталитически активные интриметаллидные структуры Ni-Al и происходит разложение гидроксидов, сопровождающееся формированием пористой структуры;

3 Покрытия, полученные на основе порошковой композиции состава: Ni – 30 мас.%, Al – 40 мас.%, $Al(OH)_3$ – 20 мас.%, $Ca(OH)_2$ – 5 мас.%, $Mg(OH)_2$ – 5 мас.%. являются каталитически активными, обеспечивают степень конверсии по CH_4 более 50 % при температуре 600-700 °С и 92 % при температуре 290-310 °С по CO.

4 Недостаточная стабильность катализатора в процессе термоциклирования может происходить в результате фазового превращения Al_2O_3 , происходит снижение доли рентгеноаморфной фазы оксида алюминия за счёт увеличения доли кристаллических фаз, при этом снижается удельная поверхность катализатора. Возможно, при удалении блокирующего вещества происходит нарушение структуры катализатора и природы активных центров. Следовательно, необходимо модифицирование напыляемой композиционной смеси с целью повышения стабильности работы катализатора. Это будет следующим этапом проводимых комплексных исследований по проблеме паровой конверсии углеводородного сырья.

5 В дальнейшем планируются дополнительные исследования по изучению характера мультипористой структуры покрытия и изменению её при термообработке. Это позволит управлять процессом катализа при различных скоростях взаимодействия в гетерофазных системах.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки в рамках соглашения № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517X0004

Литература:

- 1 Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее. // Рос.хим.ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева) 2006, т.1, №6. стр.5-18
- 2 Куранов А.Л. Принципы управления и моделирования тепловой защиты гиперзвукового летательного аппарата, 2014 / А.Л. Куранов, А.В.Корабельников, А.М. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн.ун-та, 2014. – 227 с.
- 3 Боресков, Г.К. Периодический закон и каталитические свойства элементов//Сто лет Периодического закона химических элементов. М.: Наука, 1971,- С.231-241
- 4 Ашмор П. Катализ и ингибирование химических реакций. М.: Мир, 1966,- С.508
- 5 Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: В 2 кн. М.: Иностранная литература, 1963, -С.273
- 6 Сабирова З.А., Данилова М.М., Зайковский В.И. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии метана// Кинетика и катализ, №3, т.49, 2008. С.449-456
- 7 Власов Е.А., Прокопенко А.Н. Получение водорода из углеводородного сырья на никельсодержащих катализаторах // Вестник ИНЖЭКОНа, сер. «Техническиенауки». 2005. Вып. 3(8). С. 7-13.
- 8 P. van Beurden. On the catalytic aspects of steam methane reforming. – 2004. - P.27
- 9 Hongjing Wu, Valeria La Parola, Giuseppe Pantaleo, FabrizioPuleo, Anna M. Venezia and Leonarda F. Liotta. Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems. Catalysts 2013, 3, 563-583.
- 10 James A. Liu. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming. 2006
- 11 Lu Z, Guo Y, Zhang Q, Yagi M, Hatakeyama J, Li H, Chen J, Sakurai M, Karneyama H (2008) A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/γ-Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane. ApplCatalA 347:200–207
- 12 Choi, J.S., K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim and D.L. Trimm (1998): Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalysts; Catalysis Letters 52: 43-47.
- 13 Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: Курс лекций. / Н.А. Пахомов, — Новосибирск: НГУ, 2010. — 278 с
- 14 A. Lemonidou and I. A. Vasalos, Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A: General, vol.228, issue.1-2, pp.227-235, 2002
- 15 J. O. Asencios, J. D. Bellido, and E. M. Assaf, Synthesis of NiO-MgO-ZrO₂ catalysts and their performance in reforming of model biogas, Applied Catalysis A: General, vol.397, issue.1-2, pp.138-144, 2011
- 16 K. Nurunnabi, K. Fujimoto, B. Suzuki, S. Li, K. Kado et al., Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO-MgO solid solution, Catalysis Communications, vol.7, issue.2, pp.73-78, 2006
- 17 Патент РФ №2354749. Способ получения наноструктурированных функционально-градиентных износостойких покрытий /Геращенко Д.А., Фармаковский Б.В., Васильев А.Ф., Горынин И.В. 2009.

- 18 Геращенко Д.А., Васильев А.Ф., Фармаковский Б.В., Машек А.Ч. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий // Вопросы материаловедения, 2014. - №1(77), С.87-89.
- 19 Виноградова Т.С. Разработка высокоэффективных пористых носителей на металлической основе. II симпозиум «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике», СПб, 10-12 сентября, 2001 г
- 20 Патент РФ № 2417841 Способ изготовления каталитического композиционного покрытия / Виноградова Т.С., Тараканова Т.А., Фармаковский Б.В., Юрков М.А. Оpubл. от 10.05.2011
- 21 Марков М.А., Геращенко Д.А., Красиков А.В., Улин И.В., Шишкова М.Л., Быкова А.Д., Яковлева Н.В. Исследование формирования пористых керамических покрытий на металлической основе, как носителей каталитически активных веществ // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018.
- 22 Н.В.Яковлева, А.М.Марков, А.М.Повышев, М.Л.Шишкова Исследование фазовых превращений при синтезе каталитических покрытий на металлическом носителе // Журнал прикладной химии, 2018. Т.91. Вып.1. С.148-156.
- 23 Геращенко Д.А., Васильев А.Ф., Фармаковский Б.В., Машек А.Ч. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий // Вопросы материаловедения, 2014. - №1(77), С.87-89.
- 24 Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник. В 3 т. Т.1 / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – Москва : Машиностроение, 1996. – 992 с.
- 25 Reaction diffusion and formation of Al_3Ni and Al_3Ni_2 phases in the Al-Ni system/ S. B. Jung, Y. Minamino, T. Yamane, S. Saji // Journal of materials science letters. – 1993. – Vol. 12. – P.1684–1686.

REFERENCES

- 1 Tarasov B.P., Lototskiy M.V. Vodorodnaya energetika: proshloye, nastoyashcheye, vidy na budushcheye [Hydrogen energy: the past, the present, the future] // *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2006, vol.L, №6. pp.5-18
- 2 Kuranov A.L. Printsipy upravleniya i modelirovaniya teplovooy zashchity giperzvukovogo letatel'nogo apparata [Principles of control and simulation of thermal protection of hypersonic aircraft], 2014 / A.L. Kuranov, A.V.Korabel'nikov, A.M. Mikhaylov. – SPb.: Izd-vo Politekhn.un-ta, 2014. – 227 p..
- 3 Boreskov, G.K. Periodicheskiy zakon i kataliticheskiye svoystva elementov [Periodic law and catalytic properties of elements] // Sto let Periodicheskogo zakona khimicheskikh elementov. Moscow.: Nauka, 1971,- pp.231-241
- 4 Ashmor P. Kataliz i ingibirovaniye khimicheskikh reaktsiy [Catalysis and inhibition of chemical reactions]. Moscow.: Mir, 1966.-p.508
- 5 Khauffe K. Reaktsii v tverdykh telakh i na ikh poverkhnosti [Reactions in solids and on their surface]. Moscow.: Inostrannaya literatura, 1963, -P.273
- 6 Sabirova Z.A., Danilova M.M., Zaykovskiy V.I. Nikelevyye katalizatory na osnove poristogo nikelya dlya reaktsii parovoy konversii metana [Nickel catalysts based on porous nickel for the reaction of methane vapor conversion] // Kinetika i kataliz No. 3, vol. 49, 2008. P.449-456

- 7 Vlasov Ye.A., Prokopenko A.N. Polucheniye vodoroda iz uglevodorodnogo syr'ya na nikel'soderzhashchikh katalizatorakh [Production of hydrogen from hydrocarbon feedstock on nickel-containing catalysts] // Vestnik INZHEKONa, ser. «Tekhnicheskoye nauki». 2005. Issues. 3 (8). Pp. 7-13.
- 8 P. van Beurden. On the catalytic aspects of steam methane reforming. – 2004. - P.27
- 9 Hongjing Wu, Valeria La Parola, Giuseppe Pantaleo, Fabrizio Puleo, Anna M. Venezia and Leonarda F. Liotta. Ni-Based Catalysts for Low Temperature Methane Steam Reforming: Recent Results on Ni-Au and Comparison with Other Bi-Metallic Systems. Catalysts 2013, 3, 563-583.
- 10 James A. Liu. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming. 2006
- 11 Lu Z, Guo Y, Zhang Q, Yagi M, Hatakeyama J, Li H, Chen J, Sakurai M, Karneyama H (2008) A novel catalyst with plate-type anodic alumina supports, Ni/NiAl₂O₄/γ-Al₂O₃/alloy, for steam reforming of methane. ApplCatalA 347:200–207
- 12 Choi, J.S., K.I. Moon, Y.G. Kim, J.S. Lee, C.H. Kim and D.L. Trimm (1998): Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al₂O₃ catalysts; Catalysis Letters 52: 43-47.
- 13 Pakhomov N.A. Nauchnyye osnovy prigotovleniya katalizatorov: Kurs lektsiy. / N.A. Pakhomov, — Novosibirsk: NSU, 2010. — 278 p.
- 14 A. Lemonidou and I. A. Vasalos, Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst, Applied Catalysis A: General, vol.228, issue.1-2, pp.227-235, 2002
- 15 J. O. Asencios, J. D. Bellido, and E. M. Assaf, Synthesis of NiO-MgO-ZrO₂ catalysts and their performance in reforming of model biogas, Applied Catalysis A: General, vol.397, issue.1-2, pp.138-144, 2011
- 16 K. Nurunnabi, K. Fujimoto, B. Suzuki, S. Li, K. Kado et al., Promoting effect of noble metals addition on activity and resistance to carbon deposition in oxidative steam reforming of methane over NiO-MgO solid solution, Catalysis Communications, vol.7, issue.2, pp.73-78, 2006
- 17 Gerashchenkov D.A., Farmakovskii B.V., Vasiliev A.F., Gorynin I.V. Sposob polucheniya nanostrukturirovannykh funktsional'no-gradiyentnykh iznosostoykikh pokrytiy [Method for obtaining nanostructured functional gradient wear-resistant coatings] , Patent RF №2354749, Publ.2009
- 18 Gerashchenkov D.A., Vasil'yev A.F., Farmakovskiy B.V., Mashek A.CH. Issledovaniye temperatury potoka v protsesse kholodnogo gazodinamicheskogo napyleniya funktsional'nykh pokrytiy [Investigation of the flow temperature in the process of cold gas-dynamic spraying of functional coatings] // Voprosy materialovedeniya, 2014. - №1(77), pp.87-89.
- 19 Vinogradova T.S. Razrabotka vysokoeffektivnykh poristykh nositeley na metallicheskoj osnove [Development of highly efficient porous supports on a metal basis]. II simpozium «Termokhimicheskiye protsessy v plazmennoy aerodinamike», SPb, September 10-12 , 2001.
- 20 Vinogradova T.S., Tarakanova T.A., Farmakovskiy B.V., Yurkov M.A. Sposob izgotovleniya kataliticheskogo kompozitsionnogo pokrytiya [Method for manufacturing a catalytic composite coating]. Patent RF № 241784. Publ. 10.05.2011.
- 21 Markov M.A., Gerashchenkov D.A., Krasikov A.V., Ulin I.V., Shishkova M.L., Bykova A.D., Yakovleva N.V. Issledovaniye formirovaniya poristykh keramicheskikh pokrytiy na metallicheskoj osnove, kak nositeley

- kataliticheski aktivnykh veshchestv [Investigation of the formation of porous ceramic coatings on a metal substrate as carriers of catalytically active substances] // Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. – 2018.
- 22 N.V.Yakovleva, A.M.Markov, A.M.Povyshev, M.L.Shishkova Issledovaniye fazovykh prevrashcheniy pri sinteze kataliticheskikh pokrytiy na metallicheskom nositele [Investigation of phase transformations in the synthesis of catalytic coatings on a metal carrier]// Zhurnal prikladnoy khimii, 2018. Vol.91. Issue 1.pp.148-156.
- 23 Gerashchenkov D.A., Vasil'yev A.F., Farmakovskiy B.V., Mashek A.CH. Issledovaniye temperatury potoka v protsesse kholodnogo gazodinamicheskogo napyleniya funktsional'nykh pokrytiy [Investigation of the flow temperature in the process of cold gas-dynamic spraying of functional coatings] // Voprosy materialovedeniya, 2014. - №1(77), pp.87-89.
- 24 Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskikh sistem : spravochnik. [Diagrams of the state of double metal systems: a reference book.] In 3 vol. T.1 / pod obshch. red. N. P. Lyakisheva. – Moscow : Mashinostroyeniye, 1996. – 992 p.
- 25 Reaction diffusion and formation of Al_3Ni and Al_3Ni_2 phases in the Al-Ni system/ S. B. Jung, Y. Minamino, T. Yamane, S. Saji // Journal of materials science letters. – 1993. – Vol. 12. – P.1684–1686.