

На правах рукописи

Валеев Константин Радикович

***Синтез, физико-химические и каталитические свойства
в реакции паровой конверсии СО керамометаллов на
основе CuAl и AlCuFe сплавов***

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: Тихов Сергей Федорович,
доктор химических наук, ведущий научный
сотрудник

Официальные оппоненты: Харламова Тамара Сергеевна,
кандидат химических наук,
ФГАОУ ВО Национальный исследовательский
Томский государственный университет,
старший научный сотрудник

Стрелецкий Андрей Николаевич,
доктор химических наук,
ФГБУН Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН,
заведующий лабораторией

Ведущая организация: ФГБУН Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН

Защита состоится 6 февраля 2019 г. в 14 часов

на заседании диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского
отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика
Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

6 декабря 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.х.н., доцент

А.А. Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Реакция получения водорода является важным промышленным процессом. Это связано с использованием водорода в процессах синтеза метанола и аммиака, а также гидрировании нефтепродуктов и других органических соединений. Существует значительная потребность в водороде и для стремительно развивающихся технологий на основе топливных элементов, использующих в качестве топлива водород, получаемый из углеводородного сырья. Компактность энергоустановки является важным требованием при ее создании.

В данный момент основным источником водорода является его получение из синтез-газа, являющегося продуктом реакций углекислотной и паровой конверсии метана. Дополнительным источником водорода является реакция паровой конверсии СО, которая также приводит к очистке газовых смесей от оксида углерода. Эта реакция используется в сочетании с паровым риформингом метана и других углеводородов. В процессе Фишера-Тропша реакция паровой конверсии СО является одной из наиболее важных реакций, используемых для баланса соотношения H_2/CO . Также эта реакция важна для производства водорода высокой чистоты, используемого в синтезе аммиака, и имеет большое значение для топливных элементов. Она активно применяется для снижения концентрации СО в топливных элементах, которые восприимчивы к отравлению угарным газом.

Реакция паровой конверсии оксида углерода описывается уравнением

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (\Delta H = - 41.1 \text{ кДж/моль})$$

Эта реакция является экзотермической и обратимой. Таким образом, повышение температуры увеличивает скорость реакции, однако превращение реагентов в продукты становится менее благоприятным. С точки зрения термодинамики высокая конверсия СО достигается при низких температурах. Однако, с точки зрения кинетики, для реакции более подходящими являются высокие температуры. Существует большое количество различных катализаторов, применяемых для данной реакции при различных условиях ее

проведения. Однако все они имеют те или иные недостатки. Возможным вариантом новых катализаторов могут быть пористые керамометаллы на основе CuAl и AlCuFe сплавов. Наибольший вклад в свойства керамометаллов оказывает механохимическая активация исходных порошкообразных металлов. Поэтому для получения наиболее эффективных катализаторов на основе вышеописанных сплавов требуется детально рассмотреть влияние времени проведения механохимической активации на характеристики и свойства получаемых керамометаллов.

Целью настоящей работы является синтез композитных пористых керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов, полученных с помощью механохимической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице, изучение твердофазных процессов, протекающих при механохимической активации, а также установление взаимосвязи между временем проведения механохимической активации, текстурно-механическими и каталитическими свойствами получаемых керамометаллов в реакции паровой конверсии CO.

Научная новизна

В процессе выполнения работы были достигнуты следующие результаты:

1. Проведено исследование влияния механохимической активации на структурные свойства металлических порошкообразных CuAl и AlCuFe сплавов. Показано, что, несмотря на избыточное содержание переходного металла в исходной смеси твердофазная реакция протекает через формирование фаз с избыточным содержанием алюминия. Для тройной системы процессы взаимодействия алюминия с медью и железом протекают в основном, параллельно.

2. Синтезирована серия керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов и исследованы их текстурно-механические и структурные свойства. Показано, что они меняются немонотонно.

3. Проведены каталитические испытания керамометаллов. Выявлена взаимосвязь удельной каталитической активности керамометаллов с содержанием интерметаллида Al_4Cu_9 в керамометаллах.

Практическая значимость

В данной работе сопоставлены свойства наиболее активного керамометалла с оксидным катализатором ИК-4-25, полученным соосаждением. Показано что мелкая фракция керамометаллов обладает меньшей активностью из-за низкой удельной поверхности. Гранулированные керамометаллические катализаторы имеют более высокую активность из-за развитой сети макропор и более высокой плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния времени проведения механохимической активации на фазовый состав порошкообразных прекурсоров.

2. Результаты влияния разного времени механохимической активации прекурсоров на фазовый состав керамометаллов, их текстурно-механические характеристики и каталитическую активность в реакции паровой конверсии CO.

Личный вклад автора

Автор принимал участие в постановке целей и задач работы, синтезировал катализаторы, осуществлял обработку и обсуждение данных физико-химических методов исследования, занимался сбором и анализом литературных данных, принимал участие в написании научных статей по теме работы, а также докладывал результаты работы на конференциях.

Апробация результатов исследования

Результаты работы доложены на 6 российских и зарубежных научных конференциях, по данным работы было опубликовано 5 статей и 6 тезисов конференций.

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 137 страницах, содержит 15 таблиц, 48 рисунков и список литературы из 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулирована цель исследования.

В первой главе (литературный обзор) изложены сведения о реакции паровой конверсии СО и особенностях ее проведения, описаны катализаторы, применяемые для разных способов ее проведения. Также кратко представлена существующая информация о керамометаллах, их свойствах и влиянии механохимической активации на состав порошковых сплавов и характеристики керамометаллов.

Во второй главе (экспериментальная часть) описана методика проведения механохимической активации и синтеза керамометаллов. Механохимическая активация (МА) проводилась в шаровой мельнице типа АПФ в ИХТТИМ СО РАН от 3 до 12 минут при ускорении 200 м/с^2 и весовом соотношении шаров к шихте – 20:1. Атомное соотношение металлов в смесях, использованных в работе: Cu:Al – 74:26; Al:Cu:Fe – 21:36:43. Порошкообразные продукты механохимического сплавления подвергали гидротермальной обработке при 100°C с последующей термической обработкой при 550°C . Анализ продуктов МА и керамометаллов проводили методами РФА с применением программы TOPAS, дифференцирующего растворения (ДР) и ЯМР на резонансных частотах ^{27}Al и ^{63}Cu , а также сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Текстуальные характеристики оценивались из изотерм адсорбции азота при 77 К, кажущейся и истинной плотности. Каталитические свойства исследовали в проточном режиме (состав смеси $\text{CO} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2 = 8 : 42:50$) при атмосферном давлении. Константу скорости определяли по модели реактора идеального вытеснения:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{V_{\text{пот}} \ln(1-x)}{V_{\text{кат}}}$$

Где τ – время контакта, x – степень превращения, $V_{\text{пот}}$ – объемная скорость газового потока, $V_{\text{кат}}$ – объем катализатора.

В третьей главе рассматривается влияние механохимической активации на структуру и состав порошкообразных CuAl и AlCuFe прекурсоров. Согласно результатам исследований CuAl систем, после МА в их состав входит интерметаллид Al_4Cu_9 , твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$ и металлическая медь. В трехминутном образце наблюдаются небольшие количества металлического алюминия и интерметаллида Al_2Cu . С увеличением времени механохимической активации: концентрация металлического алюминия и меди уменьшается; концентрация интерметаллида Al_4Cu_9 проходит через максимум в девятиминутном образце; концентрация твердого раствора возрастает (Рис.1). Результаты метода ЯМР качественно согласуются с данными РФА за исключением того, что методом ЯМР дополнительно наблюдается алюминий в оксидной форме. Отсутствие рефлексов оксида алюминия на дифрактограммах может быть связано с его рентгеноаморфностью.

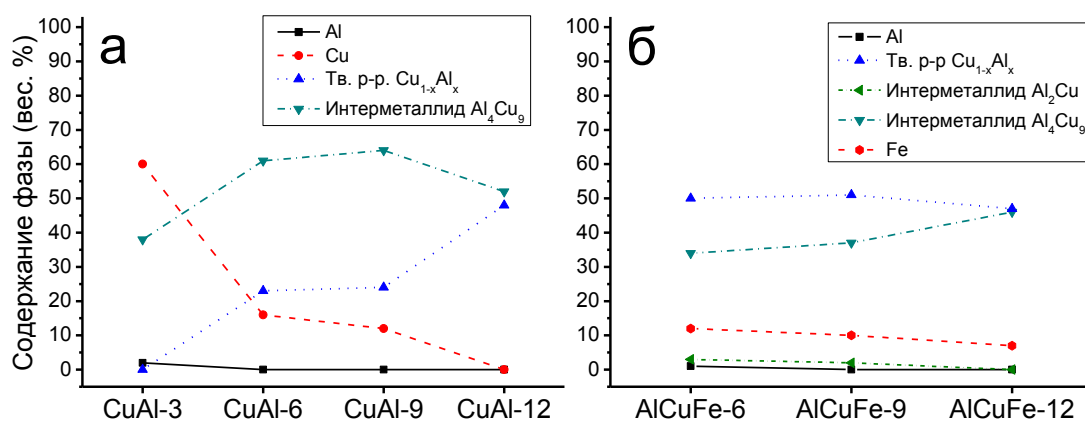
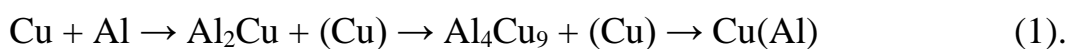


Рис. 1. Эволюция фазового состава по данным РФА порошкообразных CuAl (а) и AlCuFe (б) сплавов в зависимости от времени механохимической активации.

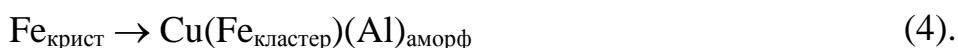
По данным ДР в продуктах МА CuAl систем имеется нестехиометрическая фаза с высоким содержанием Al (15-27 ат. %), в то время как по результатам РФА содержание Al в твердом растворе не превышает 8 ат. %. Такое различие данных 2-х методов объясняется рентгеноаморфным состоянием алюминия, локализованного на границах частиц кристаллического твердого раствора с нормальной стехиометрией (6-8 ат.%).

Таким образом, была подтверждена следующая последовательность твердофазных превращений для CuAl системы в процессе МА:



Эта последовательность превращений усложняется образованием промежуточных рентгеноаморфных фаз, что подтверждается результатами ПЭМВР и точечного элементного анализа, согласно которым в продуктах МА наблюдаются области с высоким содержанием как алюминия, так и меди.

Микроструктура тройных AlCuFe систем также неоднородна. Метод РФА показал, что AlCuFe системы имеют в своем составе интерметаллиды Al_4Cu_9 и Al_2Cu , твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, металлические железо и алюминий. Последний обнаруживается в небольших количествах на ранних этапах МА (Рис.1). По данным РФА содержание Al в твердом растворе составляет 1-2.6 ат. %. По данным ДР вместо твердого раствора обнаруживается нестехиометрическая фаза с большим содержанием Fe ($\text{Al}_{45}\text{Cu}_{45}\text{Fe}_{10}$ – $\text{Al}_{41}\text{Cu}_{41}\text{Al}_{10}$). Такое различие объясняется образованием рентгеноаморфных фаз в ходе МА согласно реакциям (2)-(4). Было установлено, что взаимодействие алюминия и меди при механохимической активации аналогично взаимодействию в двойной CuAl системе (1), однако процесс протекает медленнее из-за сопутствующих реакций с железом:



Наличие рентгеноаморфной фазы, окружающей окристаллизованные наночастицы, подтверждается данными ПЭМВР (Рис. 2.)

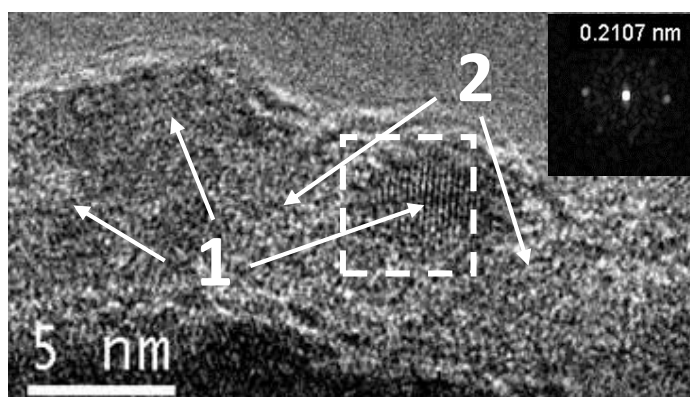


Рис. 2. Снимки ПЭМ высокого разрешения кристаллических частиц (1) в аморфной матрице (2), для образца AlCuFe после МА 12 мин.

Таким образом, показано, что для двойной системы механохимическое сплавление протекает через образование фаз с избытком алюминия. Для тройной системы взаимодействие меди и железа не наблюдается. Процесс взаимодействия меди и железа с алюминием протекает в основном параллельно.

В **четвертой главе** приводятся результаты исследования фазового состава, структурно-механических характеристик, полученных керамометаллов, и их каталитической активности в реакции паровой конверсии CO, а также изменение этих характеристик в зависимости от времени предварительной механохимической активации CuAl и AlCuFe прекурсоров. Сопоставлены свойства керамометаллов и катализатора паровой конверсии ИК-4-25.

По данным РФА CuAl керамометаллы имеют в своем составе интерметаллид Al_4Cu_9 , твердый раствор $Cu_{1-x}Al_x$ и оксид меди. Концентрация интерметаллида проходит через максимум в девятиминутном образце, в то время как изменение количества оксида меди имеет противоположную тенденцию. Содержание твердого раствора почти постоянно, за исключением шестиминутного образца (Рис.3а). Отсутствуют фазы со структурой шпинели.

Дополнительно по спектрам ^{63}Cu ЯМР обнаруживается металлическая медь (2400 ppm). По данным РФЭС, в спектрах $\text{Al}2p_{3/2}$ наблюдаются полосы с энергией связи $\sim 74,5$ эВ, характерной для алюминия в оксиде. Таким образом дополнительно обнаруживается некоторое количество алюминия в оксидной форме (хим. сдвиг 55 ppm). Отсутствие фаз Cu и Al_2O_3 по данным РФА обусловлено либо малым количеством, либо малым размером (рентгеноаморфностью) частиц.

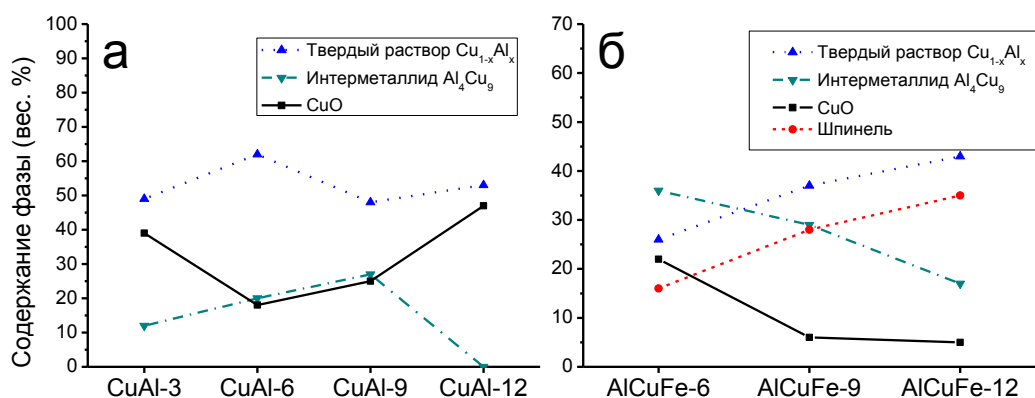


Рис. 3. Эволюция фазового состава CuAl (а) и AlCuFe (б) керамометаллов в зависимости от времени механохимической активации по данным РФА.

AlCuFe керамометаллы, по данным РФА, содержат интерметаллид Al_4Cu_9 , твердый раствор $\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x$, тенорит CuO , фазу шпинели и следовые количества железа. Состав металлической компоненты весьма близок к составу исходных прекурсоров. Точный состав фазы шпинели установить не удалось ввиду уширения пиков. С увеличением времени механохимической активации содержание тенорита уменьшается, а шпинели возрастает (Рис. 3б). Основные тенденции в изменении фазового состава металлических ядер аналогичны тенденциям для AlCuFe прекурсоров.

Микроструктура частиц керамометаллов по данным СЭМ, подтвержденным данными EDX, представляет собой металлические ядра, окруженные оксидной оболочкой, контакты которой между частицами и формируют монолитную структуру керамометалла (Рис.4).

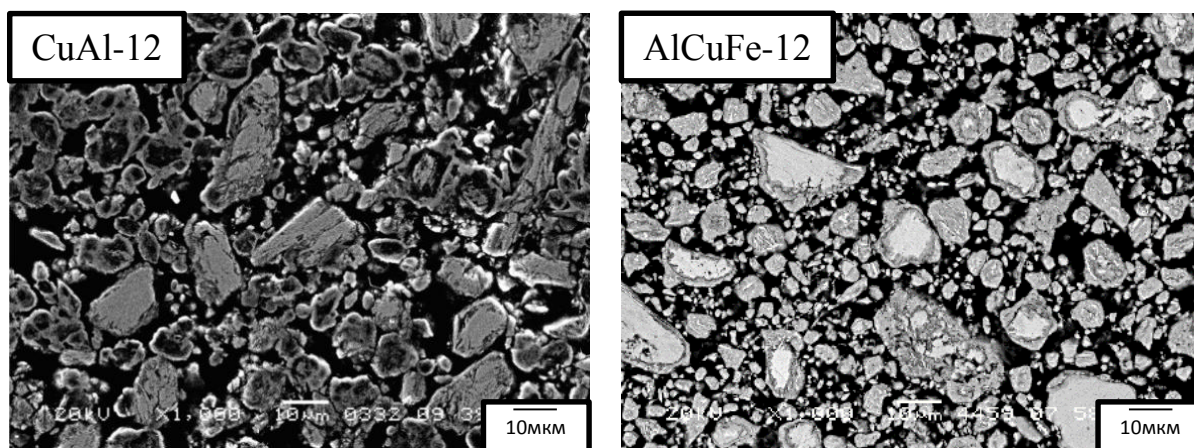


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки поверхности шлифованных керамометаллических катализаторов CuAl-12 и AlCuFe-12.

Анализ пористой структуры CuAl керамометаллов показал малый объем микро- и мезопор ($0,01-0,04 \text{ см}^3/\text{г}$), но сравнительно больший объем макропор ($0,04-0,07 \text{ см}^3/\text{г}$) (табл. 1). Макропоры расположены между частицами, мезопоры – в их оксидной оболочке (см. Рис.4). Объем макропор изменяется немонотонно и противоположно изменению прочности керамометаллов (Табл.1).

Таблица 1. Текстульные и механические свойства CuAl керамометаллов.

Образец	Время МА, мин.	Уд. Пов-ть, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{meso} , $\text{см}^3/\text{г}$	V_{macro} , $\text{см}^3/\text{г}$	Прочность, МПа	Кажущ. плот-ть, $\text{г}/\text{см}^3$	Истинная плот-ть, $\text{г}/\text{см}^3$
CuAl-3	3	14.4	0.02	0.05	10.5	3.27	4.24
CuAl-6	6	9.9	0.01	0.06	9.9	3.26	4.22
CuAl-9	9	9.0	0.02	0.07	7.7	2.94	4.00
CuAl-12	12	15.7	0.04	0.04	9.7	2.96	3.87
ИК-4-25	-	121	0.25	<0.001	8.0	1.90	2.00

AlCuFe керамометаллы обладают сопоставимой пористой структурой (Табл. 2). Анализ распределения пор по размерам показал, что для девяти- и двенадцатиминутного образцов наблюдается максимум в области 4-5 нм, в то время как шестиминутный образец имеет два пика: в области 4-5 нм; 9-15 нм.

Таблица 2. Текстуры и механические свойства AlCuFe керамометаллов.

Образец	Время МА (мин)	Уд. Поверхность, м ² /г	V _{meso} , см ³ /г	V _{macro} , см ³ /г	Прочность, МПа	Кажущ. плот-ть, г/см ³	Истинная плот-ть, г/см ³
AlCuFe-6	6	10.4	0.019	0.050	14.3	3.9	4.7
AlCuFe-9	9	23.2	0.026	0.016	26.3	4.0	4.8
AlCuFe-12	12	22.7	0.028	0.016	34.1	3.6	4.8

Размер макропор для обоих типов керамометаллов по данным СЭМ может достигать 10-20 мкм (Рис.4). Для сравнения текстурных характеристик в работе использовался оксидный Cu-Zn-Al катализатор ИК-4-25. Данный катализатор обладает существенно большей удельной поверхностью и объемом мезопор, сопоставимой прочностью и менее развитой макропористой структурой (Табл. 1).

Активность керамометаллов на единицу массы оказалась ниже, чем у оксидного катализатора, что объясняется высокой удельной поверхностью последнего. Однако при оценке на единицу поверхности активность CuAl керамометаллов оказалась выше в 2-3 раза (Рис.5). Это свидетельствует о более высокой концентрации активных центров на поверхности керамометаллов. Более подробный анализ выявил, что изменения концентрации меди на поверхности CuAl керамометаллов не настолько выражены, как соответствующие изменения активности. Это дает основание предполагать, что активность керамометаллов связана не только с концентрацией активных центров, но и с их природой. AlCuFe керамометаллы показали меньшую активность по сравнению с CuAl системами. Сопоставление удельной активности единицы поверхности и концентрации интерметаллида Al₄Cu₉ выявило хорошую корреляцию этих величин для обоих типов керамометаллов (Рис.5).

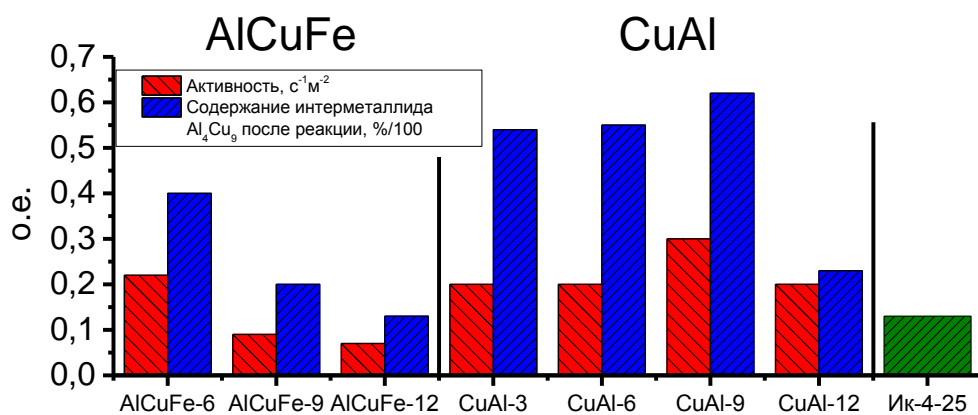


Рис. 5. Каталитическая активность керамометаллов в сравнении с катализатором ИК-4-25 и содержание интерметаллида в керамометаллах.

Важной характеристикой катализаторов является активность их единицы объема. При сопоставлении активности единицы объема одного из наиболее активных CuAl катализаторов, было обнаружено, что для мелкой фракции активность оксидного катализатора выше, чем у керамометаллического (Рис. 6). Это обусловлено более высокой удельной поверхностью оксидного катализатора (Табл.1). Однако при испытании гранулированной формы катализатора, оказалось, что активность керамометаллического катализатора оказалась выше на ~15 процентов, в сравнении с оксидным катализатором. Это обусловлено развитой макропористой структурой, увеличивающей диффузионную проницаемость. Дополнительное мягкое выщелачивание, увеличивающее концентрацию активных центров, позволило увеличить активность гранулированного керамометаллического катализатора более чем в два раза (Рис.6).

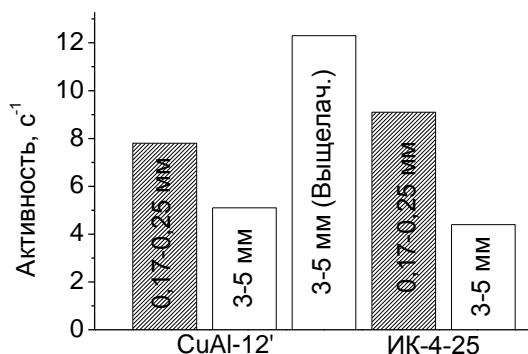


Рис. 6. Активность CuAl-12 керамометалла в реакции паровой конверсии СО, в сравнении с катализатором ИК-4-25 для мелких и крупных фракций.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование влияния механохимической активации на структурные свойства металлических порошкообразных CuAl и AlCuFe сплавов. Показано, что, несмотря на избыточное содержание меди в исходной смеси, твердофазная реакция протекает через формирование фаз с избыточным содержанием алюминия. Для тройной системы процессы взаимодействия алюминия с медью и железом протекают в основном, параллельно.

2. Синтезирована серия керамометаллов на основе CuAl и AlCuFe сплавов и исследованы их текстурно-механические и структурные свойства. Показано, что с увеличением времени механохимической активации металлических порошков они меняются немонотонно. Для CuAl систем в образце CuAl-9 прочность и удельная поверхность проходят через минимум, при этом объем макропор проходит через максимум, в образце CuAl-6 объем мезопор проходит через максимум. Прочность полученных керамометаллов находится в диапазоне 7.5–11 МПа; удельная поверхность – 9-16 м²/г. Для AlCuFe систем с увеличением времени МА возрастает прочность, и общий объем пор, удельная поверхность и объем мезопор проходит через максимум в образце AlCuFe-9. Прочность полученных керамометаллов находится в диапазоне 14.5–35 МПа; удельная поверхность – 10-25 м²/г.

3. Проведены каталитические испытания керамометаллов. Выявлена взаимосвязь константы скорости реакции паровой конверсии СО, отнесенной к единице поверхности, с содержанием в керамометаллах интерметаллида Al₄Cu₉. При этом, средний показатель констант скорости для CuAlO/CuAl керамометаллов оказался выше, чем у керамометаллов тройного состава AlCuFeO/AlCuFe.

4. Сопоставлены свойства наиболее активного керамометалла CuAl-9 с промышленным оксидным CuZnAl катализатором (ИК-4-25). Показано что мелкая фракция керамометалла CuAl-9 обладает меньшей активностью из-за низкой удельной поверхности. Гранулированный керамометаллический

катализатор оказался более активен из-за развитой сети макропор и более высокой плотности.

Список опубликованных по теме диссертации работ

1. Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R., Tikhov S.F., Boldyreva N.N., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Zaikovskii V.I., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A. Phase evolution during early stages of mechanical alloying of Cu–13wt.% Al powder mixtures in a high-energy ball mill // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 629. P. 343–350.
2. Tikhov S.F., Sadykov V.A., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Bepalko Yu.N., Ramanenkau, V.E., Piatsiushyk Y.Y., Dimov S.V. Preparation of porous ceramometal composites through the stages of mechanical activation and hydrothermal partial oxidation of Me–Al powders // *Catal. Today.* 2015. V. 246. P. 232–238.
3. Валеев К.Р., Болдырева Н.Н., Тихов С.Ф., Довлитова Л.С. «Определение фазового состава промежуточных и конечных продуктов синтеза Cu–Al – керамометаллов стехиографическим методом дифференцирующего растворения». *Неорганические материалы*, 2016 г, Т. 52, №3, С. 374–380.
4. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.A., Lapina O.B., Sadykov V.A., Design of micro-shell Cu–Al porous ceramometals as catalysts for the water–gas shift reaction // *RSC Adv.* 2017. V. 7, № 67. P. 42443–42454.
5. Tikhov S.F., Valeev K.R., Salanov A.N., Cherepanova S.V., Boldyreva N.N., Zaikovskii V.I., Sadykov V.A., Dudina D.V., Lomovsky O.I., Romanenkov, V.E., Pyatsyushik E.E., Phase formation during high-energy ball milling of the 33Al–45Cu–22Fe (at.%) powder mixture // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 736. P. 289–296.
6. Tikhov S.F., Minyukova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Shtertser N.V., Sadykov V.A. Design of ceramometal CuFeAlO_x/CuFeAl composites and their catalytic potential for water gas shift

reaction // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 221. P. 349-355.

Тезисы конференций

1. Tikhov S.F., Minykova T.P., Valeev K.R., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.A., Andreev A.S., Lapina O.B., Sadykov V.A., Gerasimov K.B., Design of ceramometal Cu-Al with egg-shell microstructure for water-gas shift reaction // XII European Congress on Catalysis "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources" Scientific program - Казань, 2015. - P. 327.
2. Тихов С.Ф., Дудина Д.В., Ломовский О.И., Валеев К.Р., Болдырева Н.Н., Саланов А.Н., Черепанова С.В., Зайковский В.И., Андреев А.С., Лапина О.Б., Садыков В.А. Эволюция фазового состава на начальных стадиях механохимического сплавления порошка Cu-Al(13%) в высокоэнергетической мельнице // Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов. II Всероссийская конференция (с международным участием) - Новосибирск, 2015. - С. 89.
3. S.F. Tikhov, V.A. Sadykov, K.R. Valeev, V.E. Romanenkov, Ya.Ya. Piatsiushik. «Ceramic matrix composites MeAlO/MeAl (Me = Cr, Fe, Co, Cu): synthesis and properties» // 6th International Congress on Ceramics, Dresden, Germany, 2016, 21-25, August.
4. K. Valeev, S. Tikhov, T. Minyukova, S. Cherepanova, A. Salanov, V. Kaichev, A. Saraev, A. Andreev, O. Lapina, V. Sadykov. «Egg-Shell Cu-Al Ceramometal Catalyst for Water-Gas Shift Reaction» // The 4th Internatioanl Scientific School-Conference for young scientists in Memory of Prof. Kurina L.N. «Catalysis: From science to industry», Tomsk, Russia, 2016, 23-27, October.
5. Тихов С.Ф., Садыков В.А., Валеев К.Р., Саланов А.Н., Черепанова С.В., Минюкова Т.П., Романенков В.А., Петюшик Е.Е. «Пористые керамометаллические микроболичечные носители и катализаторы на основе порошкообразных Me-Al (Me = Fe, Cu, Cr, Co) сплавов, полученных механохимической обработкой» // III Российский конгресс по катализу «Роскатализ», Нижний Новгород, Россия, 2017, 22-26 мая.

6. Valeev K.R., Tikhov S.F., Minyukova T.P., Cherepanova S.V., Salanov A.N., Kaichev V.V., Saraev A.S., Andreev A.A., Lapina O.B., Sadykov V.A. “Novel CuAl and FeCuAl Ceramometal Catalysts for WGS reaction” // The 5th International school-Conference for young scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”, Moscow, Russia, 2018, 20-23, May.

ВАЛЕЕВ Константин Радикович

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО КЕРАМОМЕТАЛЛОВ
НА ОСНОВЕ CuAl И AlCuFe СПЛАВОВ**

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук Подписано в печать 30.11.2018. Заказ № 61. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>