

MgO 前驱体对甲烷部分氧化整体催化剂的影响

高亚娜^{1, 2} 李淑莲¹ 焦凤军¹ 陈光文¹

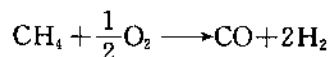
(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 研究了以不同 MgO 前驱体为过渡载体负载 NiO 的蜂窝陶瓷整体催化剂对甲烷部分氧化制备合成气反应过程的影响。采用 X 射线衍射 (XRD)、H₂ 程序升温还原实验 (H₂-TPR) 和 N₂ 吸附等手段表征了前驱体及其负载活性组分 NiO 后的晶相、还原特性和吸附性能。在反应温度 500~800 °C、不同空速以及氧气与甲烷物质的量之比 (O₂/CH₄) 不同的条件下考察了催化剂活性。结果表明, NiO/MgO-Cl 和 NiO/MgO-S 活性低、失活快; NiO/MgO-N 催化剂活性高、稳定性好, 这主要是由于前驱体在沉淀过程中形成不同物种, 导致焙烧后载体及催化剂表面积和还原特性的差异。NiO/MgO-N 催化剂在 800 °C, 质量空速 9 723 h⁻¹ 及 O₂/CH₄ 为 0.5 时, CH₄ 转化率 87.2%, H₂ 和 CO 的选择性分别为 100% 和 87.3%。

关键词: 甲烷部分氧化; 合成气; 氧化锰前驱体; 整体催化剂

中图分类号: TQ032.4 **文献标识码:** A

20 世纪 90 年代以来, 颗粒催化剂上甲烷部分氧化制备合成气 (POM) 得到了广泛地研究^[1~3], 产物中 H₂ 与 CO 物质的量比约为 2, 适于合成甲醇、F-T 合成烃类等下游化工产品的生产。



甲烷部分氧化为放热反应, 催化剂层中易形成热点, 导致活性组分烧结、流失, 催化剂的稳定性较差, 且在工业放大时存在严重的放大效应。而整体催化剂 (反应器) 具有毫米级的反应通道, 特征尺寸小, 可大大增加相间传质和传热能力, 同时具有高空速和低压降等操作特性, 每个通道均可视为一个独立的管式反应器, 为并行放大模式, 放大效应小^[4, 5]。故采用整体反应器进行 POM 反应可避免热点形成, 减小放大效应, 同颗粒催化剂相比, 更具有过程产业化优势。NiO/MgO 是较稳定的 POM 催化剂^[6], 有可能适用于整体型反应器, 但其在陶瓷基体上的性质还未见报道。本研究制备了一系列 NiO/MgO/蜂窝陶瓷整体催化剂, 考察了 MgO 前驱体对整体催化剂在甲烷部分氧化反应的影响, 并在优选出的 NiO/MgO-N 整体催化剂上考察了工艺条件的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

载体采用共沉淀法制备。分别取一定量的载体前驱体 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, MgCl₂ · 6H₂O 和 MgSO₄ 配置成一定浓度的溶液, 与 Na₂CO₃ 溶液并流共沉淀, 沉淀物经陈化 12 h 后充分洗涤至无 NO₃⁻, Cl⁻ 和 SO₄²⁻, 在 110 °C 下烘干, 500 °C 下焙烧 3 h, 得到的载体分别记为 MgO-N, MgO-Cl 和 MgO-S。

催化剂采用浸渍法制备。将制备的氧化镁粉末加水经机械球磨成浆态液, 再挂涂到堇青石蜂窝陶瓷支撑体上 (圆柱体直径为 16 mm, 高为 22 mm, 体积为 4.4 mL, 每平方厘米有 62 个孔), 涂层于

收稿日期: 2008-04-08; 修订日期: 2008-05-17

作者简介: 高亚娜 (1981-), 女, 硕士研究生; 陈光文 (1967-), 男, 研究员, 通讯联系人。E-mail: gwchen@dicp.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (20490208)

110 ℃下烘干, 500 ℃下焙烧 3 h, 反复多次涂层使 MgO 均匀牢固粘结在陶瓷载体上, MgO 涂层总量为 0.1 g, 最后将其浸渍于一定浓度的 Ni (NO₃)₂ 溶液中, 取出后 110 ℃烘干, 500 ℃下焙烧 3 h, 得到 NiO/MgO 催化剂, NiO/MgO 中 NiO 的质量分数为 22%, NiO/MgO 催化剂层的质量占整体催化剂质量的 5%。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 测试采用 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪, Cu K α 靶线, 管电压 40 kV, 管电流 200 mA。分析催化剂时扫描角度 2θ 为 30~90°, 分析前驱体共沉淀干燥后样品时扫描角度 2θ 为 5~55°。

样品的比表面积和孔结构采用 ASAP 2010 物理吸附仪 (Micromeritics) 测定。样品在 350 ℃抽真空 4 h, 在 -196 ℃下进行氮气吸附。由 BET 方程计算比表面积, 取 P/P_0 最大值计算总孔体积, t-plot 法计算微孔体积和微孔面积, BJH 法计算孔分布。

样品的程序升温还原 (H₂-TPR) 测试样品量为 0.15 g, 在 500 ℃下 N₂ 气氛中预处理 0.5 h, 在 H₂-He 还原气 (H₂ 的体积分数为 5%) 进行 TPR 测试, 催化剂由室温加热到 800 ℃, 升温速率为 12.7 ℃/min。热导池 (TCD) 连续检测尾气中 H₂ 浓度。

1.3 催化剂活性测试

整体催化剂置于石英反应管中, 反应前催化剂在 650 ℃下于 90 mL/min (标准状态) 的 H₂-N₂ 混合气 (H₂ 的体积分数分别为 8%) 中还原 2 h。之后切换到反应气 (O₂ 与 CH₄ 物质的量比为 0.3~0.7), 反应气中的 N₂ 作为平衡气和内标物, 反应温度 500~800 ℃。反应产物由 GC-960 型 (上海海欣色谱有限公司) 气相色谱仪在线分析, TDX-01 碳分子筛柱分离, TCD 检测。CH₄ 转化率 X_{CH_4} 、H₂ 选择性 S_{H_2} 和 CO 选择性 S_{CO} 计算如下:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4, in} - n_{CH_4, out}}{n_{CH_4, in}} \times 100\%$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2, out}}{2(n_{CH_4, in} - n_{CH_4, out})} \times 100\%$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO, out}}{n_{CH_4, in} - n_{CH_4, out}} \times 100\%$$

其中, n 代表物质的物质的量。计算空速 (GSHV) 时以陶瓷支撑体的体积作为催化剂体积。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

采用不同前驱体制备的载体和采用不同载体制备的催化剂的 XRD 结果如图 1 所示。

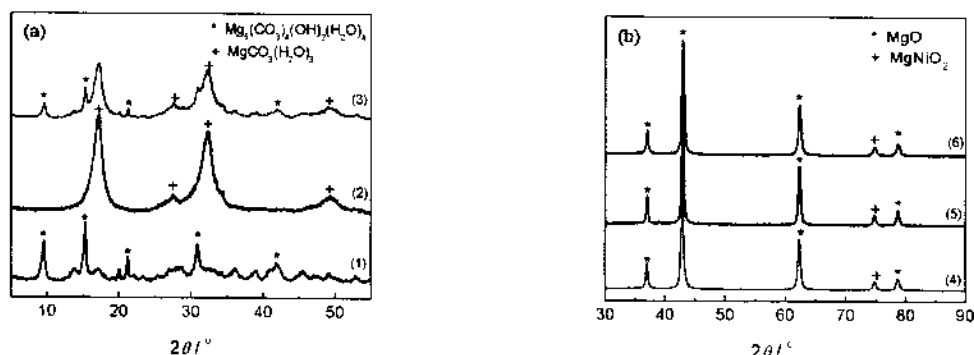


图 1 载体(a)和催化剂(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of supports(a) and catalysts(b)

(1) Mg(NO₃)₂ · 6H₂O; (2) MgCl₂ · 6H₂O; (3) MgSO₄; (4) NiO/MgO-N; (5) NiO/MgO-Cl; (6) NiO/MgO-S

由图 1(a) 可知, 三种前驱体与 Na_2CO_3 在沉淀过程中形成不同的物种, 其中 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 形成 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 Na_2CO_3 形成 $\text{MgCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, MgSO_4 与 Na_2CO_3 主要形成 $\text{MgCO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$, 同时生成少量的 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 。Choudhary 等^[7] 研究了沉淀过程中阴离子 (NO_3^- , Cl^- 和 SO_4^{2-}) 对沉淀物热分解性质的影响, 发现硝酸盐和硫酸盐沉淀物的热差分析 (DTA) 曲线上在 480°C 左右均有一个放热峰, 这可能是晶格结构由无序到有序造成的, 氯化镁沉淀物无放热峰。热分解过程中失重温度和失重率的差异导致热分解过程中物质的微观结构不同, 进而影响 MgO 的孔结构、孔分布及比表面积。

由催化剂的 XRD 表征结果图 1(b) 可知, 以不同前驱体制备的载体负载活性组分 NiO 后得到的催化剂均有良好的结晶度, 都形成了氧化物固溶体 NiMgO_2 ; 且均未观察到 NiO 相, Requies 等^[8] 也观察到了同样的现象。MgO 与 NiO 均为面心立方结构, Mg 与 Ni 的半径差小于 2.8% (Mg 与 Ni 的半径分别为 0.072 nm 和 0.070 nm), 可形成置换型连续固溶体^[9]。由催化剂的 XRD 表征结果可知, $\text{NiMgO}_2\text{-N}$, $\text{NiMgO}_2\text{-Cl}$ 和 $\text{NiMgO}_2\text{-S}$ 的 2θ 分别为 74.7734° , 74.9612° 和 74.8032° , d 值分别为 1.26968, 1.26591, 1.26925, 根据 Vegard 定律可知 NiO/MgO-N 中 NiMgO_2 含量最高。

实验测得不同载体及催化剂的比表面积见表 1。可知, 不同前驱体制备的载体 MgO 比表面积由大到小依次为 $\text{MgO-N} > \text{MgO-S} > \text{MgO-Cl}$ 。负载活性组分后, 比表面积大小依次为 $\text{NiO/MgO-S} > \text{NiO/MgO-N} > \text{NiO/MgO-Cl}$, 而且均有不同程度降低, 其中以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体的催化剂降低幅度最大, 这与 XRD 结果中 d 和 2θ 的值吻合, 说明负载 NiO 后 (NiO 与 MgO 形成固溶体) 活性组分填充到载体的孔道内, 使比表面积普遍降低。

表 1 不同载体及催化剂的 BET 比表面积

Table 1 BET surface areas of different supports and catalysts

Supports	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Catalysts	Specific surface area / ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
MgO-N	34.9	NiO/MgO-N	18.6
MgO-Cl	16.5	NiO/MgO-Cl	14.8
MgO-S	23.8	NiO/MgO-S	23.6

对 NiMgO_2 含量最高的 NiO/MgO-N 和 MgO-N 进行孔结构进行分析, 结果见表 2。与载体 MgO 相比, 催化剂负载活性组分, 焙烧形成 NiMgO_2 固溶体过程中发生颗粒间结合, 孔径增大, 导致比表面积减小。微孔体积和微孔表面积增加。这是因为共沉淀法制备的催化剂的孔结构基本上是初次粒子聚集形成, 在聚集过程中形成颗粒内孔径和粒子间孔穴, 当负载活性组分后, 部分 Ni 进入载体粒子间孔穴而形成部分微孔所致。

表 2 MgO-N 和 NiO/MgO-N 的表面积、孔容和孔径

Table 2 Surface area, pore volume and pore size of MgO-N and NiO/MgO-N

Samples	$A_{\text{BET}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$A_{\text{external}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$A_{\text{micropore}} /$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}} /$ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micropore}} /$ ($\mu\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore size/ nm
MgO-N	34.9	28.3	6.5	0.2081	2.694	18.87
NiO/MgO-N	18.6	9.2	9.3	0.1998	4.331	39.75

Note: A—specific area; V—pore volume.

图 2 为催化剂的 H_2 -TPR 表征结果。可见, 不同的催化剂上均出现了两个还原峰, 说明催化剂中存在两种不同形态的 NiO 物种。结合图 1 可知, 催化剂中除含有与载体发生强相互作用的 NiMgO_2 外, 还存在与载体作用较弱的游离态的 NiO。图中低温还原峰为 NiO 的还原峰, 高温还原峰可归属为固溶体 NiMgO_2 的还原峰。采用 Gaussian 拟合, NiO/MgO-N , NiO/MgO-Cl 和 NiO/MgO-S 的高温还原峰相对面积分别为 49.58, 41.90 和 47.98, NiO/MgO-N 高温还原峰面积最大, 耗氢多, 还原

温度最高, 最难还原, 故其稳定性高于其他两种催化剂。

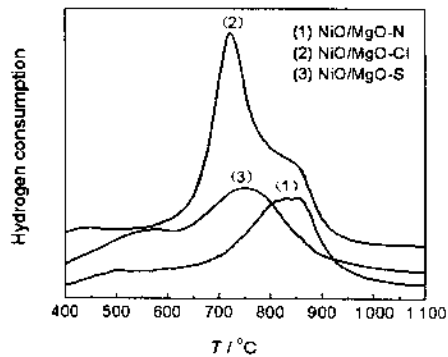


图2 催化剂的 H₂ 程序升温还原结果
Fig. 2 H₂-TPR spectra of catalysts

表3 前驱体对催化性能的影响

Table 3 Effects of precursors on catalyst performance

Precursors	X _{CH₄} , %	S _{H₂} , %	S _{CO} , %	H ₂ /CO
Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O ¹⁾	81.5	100	83.3	0.25
MgCl ₂ · 6H ₂ O ²⁾	16.8	7.7	61.9	0.20
MgSO ₄ ²⁾	16.9	8.1	58.1	0.30

1) GHSV=9 723 h⁻¹;

2) GHSV=4 090 h⁻¹.

2.2 影响催化性能的因素

2.2.1 前驱体的影响

不同前驱体制得催化剂催化甲烷部分氧化反应的结果见表3。可以看出, 以 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 为前驱体制得的催化剂 NiO/MgO-N 的催化性能最好, 其 CH₄ 转化率, H₂ 和 CO 的选择性均最高, 说明以 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O 为前驱体最合适。

NiO/MgO 在 400~1 000 °C 焙烧均可形成固溶体结构。在 500 °C 焙烧时, 存在两种固溶体形态, 即 MgO 向 NiO 表面扩散形成的固溶体以及 NiO 向 MgO 表面扩散形成的固溶体^[10], 催化剂的还原度为 49.6%^[11], 所以催化剂中实际载体为 NiMgO₂ 固溶体。由 XRD 和 TPR 结果可知, NiO/MgO-N 主要以固溶体存在, 还原后初活性高, NiO/MgO-Cl 和 NiO/MgO-S 中含有较多的游离态 NiO, 还原后进行催化反应时, 催化剂床层温度先升后低, 这可能是游离态 NiO 还原为 Ni⁰ 易烧致致使催化剂在短时间内快速失活, 而固溶体中 NiO 还原为 Ni⁰ 对催化剂活性及稳定性起主要作用。

2.2.2 反应温度的影响

以 NiO/MgO-N 为催化剂, 考察反应温度对甲烷部分氧化反应的影响, 结果见图3。可见反应温度升高, CH₄ 转化率、H₂ 和 CO 选择性均增加。当反应温度由 500 °C 上升至 800 °C 时, CH₄ 转化率由 58.7% 增加至 87.2%, H₂ 选择性由 94.6% 提高至 100%, CO 的选择性由 59.3% 提高至 87.3%。因为 POM 过程受热力学平衡控制, 高温有利于甲烷转化为合成气。

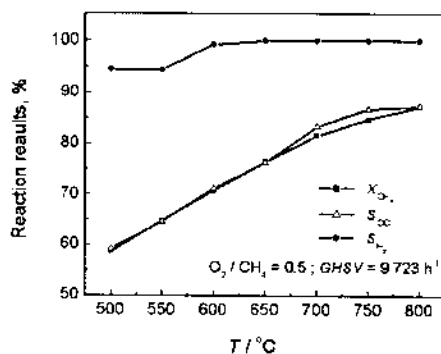


图3 温度对 POM 的影响
Fig. 3 Effects of reaction temperature on POM

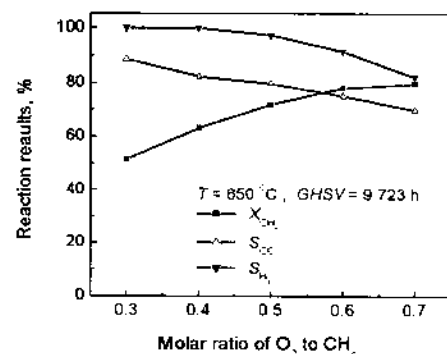


图4 氧气与甲烷量之比对 POM 的影响
Fig. 4 Effects of molar ratio of O₂ to CH₄ on POM

2.2.3 氧气与甲烷物质的量之比的影响

以 NiO/MgO-N 为催化剂, 考察为氧气与甲烷物质的量之比对甲烷部分氧化反应的影响, 结果见图4。可见, 随着氧气与甲烷物质的量之比增加, CH₄ 转化率升高、H₂ 和 CO 选择性稍有降低。

甲烷部分氧化制备合成气存在两种机理：一种是直接机理，即甲烷与氧气反应直接生成 H_2 和 CO ，贵金属催化剂上多属于此种机理^[12]；另一种是间接机理，甲烷先发生完全氧化反应生成 H_2O 和 CO_2 ，再经水汽重整生成 H_2 和 CO 。一般认为 Ni 基催化剂上 POM 属于间接机理^[13]，NiO/MgO 催化剂上就是此种机理^[6]。当 O_2/CH_4 小于 0.5 时， O_2 量不足，水蒸气和 CO_2 重整反应占主导地位，导致甲烷转化率降低， H_2 和 CO 选择性高。 O_2/CH_4 大于 0.5 时， O_2 过量，甲烷以完全氧化为主，故甲烷的转化率较高， H_2 和 CO 选择性降低。

2.2.4 空速的影响

以 NiO/MgO-N 为催化剂，不同空速下的甲烷部分氧化反应结果见图 5 和图 6。可见， CH_4 转化率随空速增加略有降低， H_2 和 CO 选择性则变化不大。因为空速增加，反应气体与催化剂接触时间短，导致 CH_4 转化率降低；而且由测得的催化剂前端面处温度 T_c （如图 5）可知，空速增大，气体把反应热及时带出，床层温度下降，也会导致甲烷转化率降低。

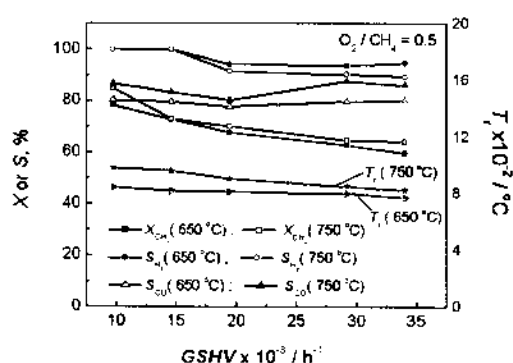


图 5 空速对 POM 反应的影响

Fig. 5 Effects of gas hourly space velocity on POM

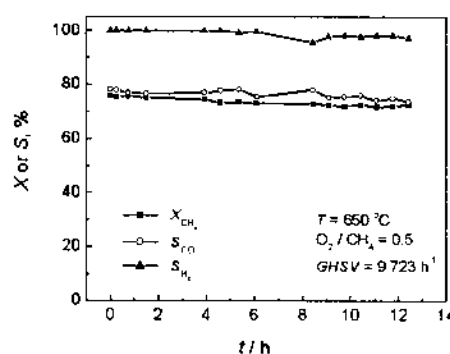


图 6 催化剂稳定性测试

Fig. 6 Stability test of NiO/MgO-N

2.2.5 催化剂稳定性测试

在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ ，甲烷的 $GHSV$ 为 $9\ 723\ \text{h}^{-1}$ ， O_2 与 CH_4 物质的量之比为 0.50 条件下，NiO/MgO-N 整体催化剂的稳定性测试结果如图 7 所示。由图可知，催化剂在 12 h 内活性稳定，无明显失活现象。因为 NiMgO₂ 固熔体的形成有助于保持分散在载体表面的 Ni⁰，阻止金属烧结^[14]，使催化剂具有良好的稳定性。

3 结 论

前驱体在沉淀过程中形成了不同物种，硝酸镁形成 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ 晶相，氯化镁形成 $MgCO_3(H_2O)_3$ 晶相，硫酸镁则主要形成 $MgCO_3(H_2O)_3$ 及少量 $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$ ，这种差异导致焙烧后载体 MgO 比表面积差异。负载活性组分后，三种催化剂中均形成固溶体 NiMgO₂，但不同载体前驱体对整体型 NiO/MgO 催化剂性能有较大影响，其中 NiO/MgO-N 的催化性能最好，12 h 内无失活现象。在 NiO/MgO-N 中主要以高温下还原的 NiMgO₂ 存在，这是其稳定性较好的原因。

参考文献：

- 李振花, 张翔宇, 马新宾. 甲烷部分氧化制合成气反应的研究. 化学反应工程与工艺, 2002, 18 (1): 36~41
Li Zhenhua, Zhang Xiangyu, Ma Xinbin. Study on Partial Oxidation of Methane to Syngas. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2002, 18 (1): 36~41
- Passos F B, Oliveira E R, Mattos L V, et al. Effect of the Support on the Mechanism of Partial Oxidation of Methane on Platinum Catalysts. Catalysis Letters, 2006, 110 (1-2): 161~167
- 王海涛, 田树勋, 李振花. 甲烷部分氧化制合成气催化反应的研究. 天津工业大学学报, 2004, 23 (1): 43~45
Wang Haitao, Tian Shuxun, Li Zhenhua. Study on Catalytic Reaction of Partial Oxidation of Methane. Journal of Tianjin

- Polytechnic University, 2004, 23 (1): 43~45
- 4 Nijhuis T A, Kreutzer M T, Romijn A C, et al. Monolithic Catalysts as More Efficient Three-Phase Reactors. *Catalysis Today*, 2001, 66 (2-4): 157~165
 - 5 赵多, 陈光文, 袁权. 蜂窝陶瓷整体反应器内苯选择加氢制环己烯. *催化学报*, 2005, 26 (9): 824~828
Zhao Duo, Chen Guangwen, Yuan Quan. Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in a Monolithic Reactor. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26 (9): 824~828
 - 6 Ruckenstein E, Hul Y H. Methane Partial Oxidation over NiO/MgO Solid Solution Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 183 (1): 85~92
 - 7 Choudhary V R, Pataskar S G, Gunjkar V G. Influence of Preparation Conditions of Basic Magnesium Carbonate on Its Thermal Analysis. *Thermochimica Acta*, 1994, 232: 95~110
 - 8 Requies J, Cabrero M A, Barrio V L, et al. Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 289 (2): 214~223
 - 9 陶杰, 姚正君, 薛烽编. *材料科学基础*. 北京: 化学工业出版社, 2006. 49
 - 10 Parmaliana A, Arena F, Frusteri F, et al. Temperature-Programmed Reduction Study of NiO-MgO Interactions in Magnesia-Supported Ni Catalysts and NiO-MgO Physical Mixture. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, 86 (14): 2663~2669
 - 11 王玉和, 刘红梅, 徐柏庆. NiO-MgO 固溶体的形成对 Ni/MgO-AN 催化 CO₂ 重整 CH₄ 反应活性和稳定性的影响. *催化学报*, 2005, 26 (12): 1117~1121
Wang Yuhe, Liu Hongmei, Xu Boqing. Effect of Formation of NiO-MgO Solid Solution on Activity and Stability of Ni/MgO-AN for CO₂ Reforming of Methane. *Chinese Journal of Catalysis*, 2005, 26 (12): 1117~1121
 - 12 Elmasides C, Verykios, X E. Mechanistic Study of Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Modified Ru/TiO₂ Catalyst. *Journal of Catalysis*, 2001, 203 (2): 477~486
 - 13 Jin R C, Chen Y X, Li W Z, et al. Mechanism for Catalytic Partial Oxidation of Methane to Syngas over a Ni/Al₂O₃ Catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201 (1): 71~80
 - 14 Shamsi A, Spivey J J. Partial Oxidation of Methane on Ni-MgO Catalyst Supported on Metal Foams. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44: 7298~7305

Effects of MgO Precursor on Monolithic Catalysts Performance in Partial Oxidation of Methane

Gao Yana^{1,2} Li Shulian¹ Jiao Fengjun¹ Chen Guangwen¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023 China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049 China)

Abstract: Three magnesium-containing precursors (Mg(NO₃)₂, MgCl₂, MgSO₄) were used to prepare magnesium oxides (corresponding to MgO-N, MgO-Cl and MgO-S respectively). With these oxides as supports, NiO/MgO/ceramic monolithic catalysts were prepared and tested in partial oxidation of methane. Catalysts were characterized by N₂ adsorption, X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR) techniques. The reaction results showed that the catalytic activity of NiO/MgO-N was relatively better than that of NiO/MgO-Cl and NiO/MgO-S. The methane conversion, selectivities of H₂ and CO were 87.2%, 100% and 87.3% respectively over catalyst NiO/MgO-N under temperature 800 °C, gas space velocity 9 723 h⁻¹ and 0.5 molar ratio of O₂ to CH₄. It may be the reason that three precursors formed different species when co-precipitated with precipitator, and oxides formed from these species had different surface areas after calcinations. XRD and TPR results showed that NiO was highly dispersed on the supports in the form of free NiO and NiMgO₂ solid solution. But the distribution was different in the three catalysts.

Key words: partial oxidation of methane; synthesis gas; manganese oxide precursor; monolithic catalyst