

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА НА  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$   
КАТАЛИЗАТОРАХ: ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Sr И La**

М.В. Архипова, Р.В. Петров, С.И. Решетников

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: [margarita.kh301@mail.ru](mailto:margarita.kh301@mail.ru)

**INVESTIGATION OF OXIDATIVE COUPLING OF METHANE OVER  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  CATALYSTS:  
INFLUENCE OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF Sr AND La**

M.V. Arhipova, R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: [margarita.kh301@mail.ru](mailto:margarita.kh301@mail.ru)

**Abstract.** Investigation of the degree of substitution of Sr on La on the catalytic properties of strontium titanium catalysts  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  was find, the highest activity of the samples was observed at  $x = 0.8-1.8$ .

**Введение.** Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) является одним из перспективных способов получения этан-этиленовой смеси непосредственно из природного газа, минуя стадию получения синтез-газа [1]. Сдерживающим фактором для практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов, что связано, прежде всего, с низкой эффективностью используемых катализаторов. Ранее [2] было показано, что оксидная система  $Sr_2TiO_4$  может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции окислительной конденсации метана в интервале температур 700–900°C.

Целью работы являлось исследование степени замещения Sr на La на физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе титана стронция  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  в реакции окислительной конденсации метана.

**Экспериментальная часть.** Методы приготовления катализаторов. Образцы катализатора были приготовлены методом осаждения  $Sr(NO_3)_2$  из водного раствора в присутствии суспензии  $TiO_2$  осадителем  $K_2CO_3$  [3]. Были синтезированы образцы следующего состава:  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ ,  $x \in [0, 2]$ , шаг = 0,2. Синтез был проведён под руководством к.х.н. Ю.А.Ивановой.

**Определение каталитической активности.** Экспериментальные определение активности и селективности катализаторов в реакции окислительной конденсации метана проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (рис. 1). Заранее приготовленная смесь реагентов ( $CH_4$ ,  $O_2$  в  $N_2$ ) из баллона 1 через регулятор расхода газа 2 поступала в реактор с катализатором 3 при давлении, близком к атмосферному. Кварцевый реактор обогревался высокотемпературной электропечью 4 с псевдоожиженным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме on-line поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 5 и Цвет-500 6 с детекторами по теплопроводности, соединенные последовательно. В качестве газа носителя использовался гелий. Газы  $CO_2$  и углеводороды

$\text{C}_2$  разделяли на колонке с полимерным сорбентом HayeSep C ( $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ), а  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}$  – на аналогичной колонке с цеолитом 5A ( $3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ ) при температуре колонок  $60^\circ\text{C}$  и  $90^\circ\text{C}$ , соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура  $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$ , давление  $P = 0,1 \text{ МПа}$ , навеска катализатора  $0,44 \text{ г}$  фракции  $0,25\text{--}0,5 \text{ мм}$ , объемная скорость подачи реакционной смеси  $30 \text{ л/ч}$ .

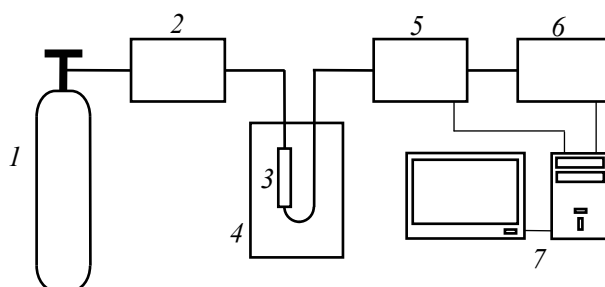


Рис. 1. Схема установки каталитической окислительной конденсации метана: 1 – баллон, 2 – регулятор расхода газа, 3 – реактор с катализатором, 4 – высокотемпературная печь, 5 – хроматограф ЛХМ 80, 6 – хроматограф Цвет 500, 7 – блок обработки данных

**Результаты.** Методом РФА показано, что образец состава  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  обладает хорошо окристаллизованной структурой подобной слоистому перовскиту без примесей посторонних фаз. В структуре образцов со степенями замещения от  $x = 0,2$  до  $0,6$  помимо основной фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  появляются незначительная примесь фазы  $\text{TiO}_2$  (рутил) и фаза  $\text{La}_2\text{O}_3$  (P3-M1) (рис.2).

Увеличение стехиометрического содержания La приводит к расслоению основной фазы  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  со структурой слоистого перовскита и образованию фазы простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  (образец  $x = 0,8$  рис. 1А). Структура простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  становится основной фазой наряду с фазой  $\text{La}_2\text{O}_3$  в образцах с  $x = 1\text{--}1,2$ . Дальнейшее увеличение доли лантана приводит к образованию новой фазы  $\text{La}_2\text{TiO}_5$  (образец  $x = 1,4$ ), которая становится основной с ростом мольной доли La в образцах  $x = 1,6\text{--}2$ , а фаза простого перовскита  $\text{SrTiO}_3$  наоборот постепенно исчезает. В области больших степеней замещения  $x > 1,4$  присутствует отдельная фаза оксикарбоната лантана -  $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ , что обусловлено способностью  $\text{La}_2\text{O}_3$  легко адсорбировать  $\text{CO}_2$  и взаимодействовать с ним [4].

Рефлексов новых фаз, которые можно было бы отнести к образованию индивидуального соединения  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$ , не обнаружено. Согласно литературным данным соединение со структурой  $\text{SrLaTiO}_4$  получить на практике сложно в силу значительных различий атомной координации в слоях  $\text{SrO}^0$  и  $\text{LaO}^+$ , что приводит к сильному напряжению внутреннего электрического поля в объеме материала [5]. Анализ положения основных рефлексов кристаллической структуры  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  ( $\theta = 31,35^\circ$  и  $32,57^\circ$ ) показывает, что в образцах со степенями замещения  $0,1\text{--}0,8$  происходит сдвиг максимумов интенсивности рефлексов в сторону меньших углов. Это может означать, что атомы лантана входят в кристаллическую структуру  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  и замещают атомы Sr, а поскольку радиус  $\text{La}^{3+}$  ( $0,819^\circ\text{Å}$ ) больше радиуса  $\text{Sr}^{2+}$  ( $0,683 \text{ Å}$ ) параметры кристаллической решетки увеличиваются, чем и вызван сдвиг рефлексов в сторону меньших углов.

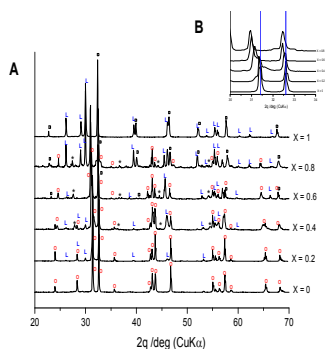


Рис. 2. Зависимость фазового состава и удельной поверхности образцов  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$  от стехиометрического содержания La «x» (A) и сдвиг максимумов интенсивности рефлексов ( $\theta = 31,35^\circ$  и  $32,57^\circ$ ) – B

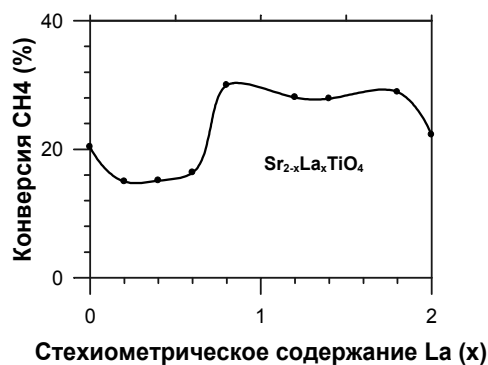


Рис. 3. Зависимость конверсии метана от «x». Условия:  $CH_4/O_2/N_2 = 45/11,3/43,7$  % (мол.).  $P = 1$  атм.  $T = 800^\circ C$

**Заключение.** Проведено исследование степени замещения Sr на La на физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе титана стронция со структурой слоистого перовскита. Установлено, наибольшая активность образцов катализатора  $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ ,  $x \in [0, 2]$  наблюдалась в области стехиометрического содержания La -  $x = 0,8-1,8$  (рис. 3). Это может быть обусловлено наличием в структуре фазы  $La_2O_3$  гексагонального строения с оптимальным размером кристаллитов и дисперсным распределением их в объеме катализатора, а также возможной примесью плохоокристаллизованного SrO.

**Благодарность.** Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaas A., Helleborg B. The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces // *Catalysis Today*. – 1989. – Volume. 4. – P. 355-363.
2. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted  $SrTiO_3$  and  $Sr_2TiO_4$ : Influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Volume. 485. – P. 10–19.
3. Иванова Ю.А., Петров Р.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. Исследование окислительной конденсации метана на  $Sr_2TiO_4$  катализаторах: влияние методов приготовления // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2017. – № 8. – С. 38–48.
4. Al-Fateh A.S., Naeem M.A., Fakeeha A.H., Abasaed A.E. Role of  $La_2O_3$  as promoter and support in Ni/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  catalysts for dry reforming of methane // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2014. – Volume. 22. – P. 28-37.
5. Hosono H., Tanabe K., Takayama-Muromachi E., Kageyama H., Yamanaka S., Kumakura H., Nohara M., Hiramatsu H., Fujitsu S. Exploration of new superconductors and functional materials, and fabrication of superconducting tapes and wires of iron pnictides // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2015. – Volume. 16. – № 3-033503. – P. 1-87.