

УДК 544.032

ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ И ФАЗ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ La—M—Al (M — Ca, Mg, Sr, Ba) ПРИ ОБРАБОТКЕ ВОДНЫМ ФЛЮИДОМ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

П.Р. Васютин — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8898-3317. Эл. почта: vasytinpavel@yandex.ru

М.Ю. Синёв — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-3183-3721. Эл. почта: mysinev@yandex.ru (для переписки)

Ю.А. Гордиенко — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-5345-9208. Эл. почта: yurik-gordienko@yandex.ru

Ю.Д. Ивакин — Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-8416-3071. Эл. почта: ivakin@kge.msu.ru

Е.А. Лагунова — Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия. ORCID: 0000-0002-2282-0080. Эл. почта: katerinaii@inbox.ru

© 2024 г. Поступила в редакцию 05.09.2024 г. Прошла рецензирование 18.09.2024 г.
Принята к публикации 18.09.2024 г.

Исследовано образование смешанных оксидов в системах $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MO—Al}_2\text{O}_3$ (M — элемент ПА группы: Mg, Ca, Sr, Ba) при термообработке и обработке водными флюидами (ВФ). Показано, что высокотемпературная обработка алюмината элемента ПА группы с нанесенным нитратом лантана приводит к образованию LaAlO_3 только в случае Mg-содержащей системы. В остальных случаях не происходит превращения исходных алюминатов и образуется оксид лантана. При обработке тройных систем La/M—Al в среде ВФ во всех случаях наблюдается образование LaAlO_3 ; также во всех образцах, кроме Ba-содержащего, появляются фазы свободных оксидов металлов ПА группы. Повышение активности и селективности в процессе окислительной конденсации метана у тройных оксидных систем La/M—Al по сравнению с двойными M—Al системами связано с присутствием отдельной фазы оксида La_2O_3 .

К л ю ч е в ы е с л о в а: смешанные оксиды, синтез, водный флюид, лантан, элементы ПА группы, алюминаты, каталитическое окисление, окислительная конденсация метана.

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические процессы составляют основу технологий производства большинства продуктов в химической и родственных ей отраслях промышленности.

Для России, обладающей крупнейшими запасами углеводородного сырья в мире, усовершенствование уже существующих и разработка новых технологий его переработки является актуальным и значимым. Особый интерес вызывают процессы превращения легких углеводородов, в первую очередь — алканов

C_1 — C_3 (основных компонентов природного и попутного нефтяного газов) в продукты, получаемые в настоящее время либо из более тяжелого сырья, либо в многостадийных процессах. Это относится, например, к получению низших олефинов (этилена, пропилена) и кислородсодержащих соединений (спиртов, альдегидов, органических кислот и пр.).

подавляющая часть технологий химической переработки легких алканов, в первую очередь — метана, основана на получении на первой стадии смеси монооксида углерода и водорода (синтез-газа), которые на последующих стадиях превращаются в целевые продукты. Эта первая стадия в большинстве случаев является наиболее энерго- и материалоемкой, поэтому создание технологий, исключаящих эту стадию, остается актуальным на протяжении нескольких десятилетий. Одним из наиболее перспективных процессов такого рода является окислительная конденсация метана (ОКМ) в этан и этилен.

Со времени первого упоминания в 1980 г. были проведены обширные исследования процесса ОКМ [1], однако до настоящего времени нет примеров его промышленной реализации, чему есть несколько причин, одна из которых — отсутствие достаточно активного, селективного и при этом стабильного катализатора.

В качестве катализаторов процесса окислительной конденсации метана испытано большое число материалов различного состава [2, 3]. К числу наиболее эффективных относятся системы, содержащие оксиды щелочноземельных (ЩЗЭ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) [2—6] и их соединения с оксидами других элементов, например, титана или алюминия [7—12].

Несмотря на большое количество литературных данных о каталитических свойствах оксидов РЗЭ в процессе ОКМ, сопоставить их бывает достаточно трудно из-за различий в методах получения катализаторов, конструкции реакторов, использовании смесей реагентов в различных соотношениях, испытаний при различных температурах и т.д. Тем не менее, можно утверждать, что оксиды первых членов ряда РЗЭ, проявляющих в соединениях единственную устойчивую степень окисления (3+) (лантана, неодима и самария), обладают большей активностью и селективностью по сравнению с другими оксидами РЗЭ, в том числе — при нанесении на MgO [4—6, 13—15]. При этом оксиды РЗЭ, способные изменять степень окисления (Ce, Pr, Tb), проявляют высокую активность в глубоком окислении метана [6]. Имеются, однако, указания на то, что введение относительно небольших количеств Ce в индивидуальные оксиды РЗЭ приводит к возрастанию эффективности в процессе ОКМ [16].

Главная особенность катализаторов на основе оксида лантана — высокая активность при относительно низких температурах (> 700 °C), что может способствовать облегчению контроля температурного режима реакции и упрощению конструкции реакторного узла.

В работах [17, 18] сообщалось о выходах C_2 -углеводородов 12—15 % при 550 °C на La_2O_3 с различными формами кристаллитов [17, 18]. Эти данные, однако, нельзя считать вполне надежными, поскольку ввиду высокой активности катализаторов возможны перегревы в слое, т.е. реальная температура процесса может быть существенно выше.

Имеются также многочисленные указания на то, что промотирование оксидов РЗЭ оксидами ПА группы приводит к увеличению как конверсии, так и

селективности по C_2 -углеводородам [19–26]. При этом сами по себе индивидуальные оксиды металлов ПА группы характеризуются относительно низким выходом C_2 -углеводородов [13].

Большинство исследований, как чистых, так и модифицированных оксидов РЗЭ, проводили с использованием массивных катализаторов, что затрудняет их применение в укрупненных реакторах, по причине их плохой формуемости. Решением данной проблемы может стать использование носителей [27–30], в роли которых также могут выступать смешанные оксиды со структурой перовскита (титанаты или алюминаты ЩЗЭ и РЗЭ). Данные соединения обладают высокой термической стабильностью, механической прочностью и приемлемыми каталитическими свойствами в процессе ОКМ [7–12].

В качестве одного из примеров можно рассмотреть работу [11], в которой титанаты перовскитной структуры ($CaTiO_3$, $SrTiO_3$ и $BaTiO_3$) использовались как носители для оксидов ЩЗЭ. Авторы отмечают улучшение активности и селективности таких систем по сравнению с катализаторами на основе чистого носителя. Максимальный выход по C_{2+} -углеводородам (17,6 %) был получен на системе $SrO-BaTiO_3$ при температуре реакции $725^\circ C$.

Перспективным направлением создания катализаторов процесса ОКМ является использование замещения катионов «материнского» оксида на катионы с пониженной степенью окисления. Впервые этот прием был использован при создании классического катализатора Li/MgO [31], на примере которого были исследованы многие закономерности процесса ОКМ, включая его гетерогенно-гомогенный характер [32, 33]. Позднее работоспособность этого подхода была продемонстрирована и для систем, содержащих РЗЭ, модифицированных ионами Mg^{2+} [21, 23–25]. Тем же путем замещения части ионов в катионной подрешетке можно добиться улучшения каталитических характеристик перовскитных систем, содержащих ЩЗЭ и РЗЭ. В работе [8] замещением части ионов титана магнием и алюминием в титанатах стронция ($SrTiO_3$ и Sr_2TiO_4), авторам удалось добиться 25 %-ного выхода C_2 -углеводородов при $850^\circ C$.

Данная работа направлена на получение композитов, образующихся при нанесении оксида лантана на алюминаты металлов ПА группы (MA_2O_4 , где $M - Mg, Ca, Sr$ или Ba). Изучена зависимость фазового состава и каталитических свойств композитов от метода его получения.

Основные задачи данного исследования сформулированы следующим образом:

- проследить зависимость фазового состава различных смешанных оксидных систем $La-M-Al$ от метода синтеза, включающего в себя высокотемпературную обработку, обработку в среде водного флюида (ВФ) и их сочетание;
- установить зависимость каталитических свойств оксидных систем $La-M-Al$ в процессе ОКМ от их элементного и фазового состава.

Работа является продолжением исследования [34], в котором было рассмотрено образование смешанных оксидов в двойных системах $MO-Al_2O_3$ ($M - Mg, Ca, Sr, Ba$) при термообработке и обработке в среде ВФ; при этом каталитические свойства полученных композитов в процессе ОКМ не обсуждались.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов использовали гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ и нитраты металлов II группы — магния, кальция, стронция и бария (все

реактивы производства «Реахим», Россия, квалификация не ниже ч.д.а.) и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («Ланхит», Россия, х.ч.).

На первом этапе синтеза $\text{Al}(\text{OH})_3$ и нитраты металлов II группы (атомное отношение $\text{Al} : \text{M} = 2 : 1$) перетирали в ступке до однородного порошка, который прогревали при 950°C в течение 2 ч. На полученные материалы методом пропитки по влагоемкости наносили раствор нитрата лантана в количестве 5 мольн. % в пересчете на La_2O_3 , сушили и делили на порции.

Одну часть прогревали при 950°C в течение 2 ч; полученные образцы далее обозначаются La-M/Al (Т). Другую часть обрабатывали в среде ВФ с добавлением водного раствора аммиака. Обработку образцов в среде ВФ проводили в герметичных автоклавах емкостью 15 мл, куда предварительно заливали воду с добавлением 25 %-ного водного раствора аммиака в количестве 2,5 мл. При этом суммарное количество водной фазы составляло 20 % свободного объема автоклава, что обеспечивало в условиях обработки плотность водно-аммиачного флюида около $0,2 \text{ г/см}^3$. Для того чтобы исключить контакт образца с жидкой фазой, его помещали в автоклав в специальном контейнере. Автоклав герметизировали и помещали в печь СНОЛ, прогревали со скоростью 2°C/мин до 400°C и выдерживали при этой температуре в течение 6 ч. Более подробно методика обработки образцов в среде ВФ описана в предыдущих работах [34–36]. После выгрузки из автоклавов, образцы сушили при $120\text{--}150^\circ\text{C}$ и прокаливали на воздухе при 950°C в течение 2 ч. Полученные образцы далее обозначаются как La-M/Al (WF).

Определение фазового состава полученных систем проводили методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab SE (Япония) и прилагаемого к нему программного обеспечения SmartLab Studio II со встроенной базой данных COD (Cristallography Open Data).

Величину удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$) определяли методом тепловой десорбции аргона по ранее описанной методике [36].

Каталитические свойства в процессе окисления метана (ОКМ) изучали на навеске образца смешанного оксида 25 мг в кварцевом реакторе проточного типа, оснащенного карманом для термопары, при 800 и 860°C , атмосферном давлении и скорости подачи реакционной смеси состава $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 70 : 30$ по объему в диапазоне $25\text{--}200$ мл/мин. Схема установки для проведения каталитических экспериментов, конструкция реактора и методика анализа газообразных продуктов реакции методом газовой хроматографии (конфигурация газового хроматографа, характеристики колонок, марки используемых сорбентов и методы определения показателей процесса) приведены в работах [36–38].

В качестве основных показателей процесса ОКМ в данной работе использовали величины степени превращения (конверсии) метана $X(\text{CH}_4)$, селективности по C_2 -углеводородам (этан + этилен) $S(\text{C}_2)$ и производительности по этилену $P(\text{C}_2\text{H}_4)$ (в ммоль на 1 г катализатора в ч). Последнюю величину вычисляли по формуле

$$P(\text{C}_2\text{H}_4) = W[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot 60 / (24m),$$

где W — объемная скорость подачи газовой смеси, мл/мин; $[\text{C}_2\text{H}_4]$ — объемная доля этилена в реакционной смеси; 24 — объем моля газа при комнатной температуре, л/моль (или мл/ммоль); m — навеска образца катализатора, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазообразование в двойных системах М—Al при высокотемпературном синтезе и под действием ВФ было описано в предыдущей работе [34], поэтому для данных систем в таблице приведены лишь конечные фазовые составы образцов, полученных тем или иным методом обработки предшественников. Отметим только, что фазовый состав этих образцов после обработки в среде ВФ и повторного прокаливания при 950 °С изменяется незначительно; основной фазой в них остаются алюминаты состава MAl_2O_4 ; в Ca- и Sr-содержащих образцах также присутствуют алюминаты другого состава, а в магнийсодержащем — свободный оксид MgO. Из этого можно заключить, что в среде ВФ происходит гидролиз алюминатов MAl_2O_4 с образованием гидроксидов входящих в них элементов, которые при дальнейшем прогреве частично вновь образуют алюминаты MAl_2O_4 , а частично — алюминаты другого состава или оксиды (в случае магния). Исходя из соображений стехиометрии, следует предположить, что в системе после обработки в среде ВФ и прокаливания также присутствует плохо окристаллизованный оксид алюминия, который не фиксируется методами РФА.

В таблице также представлены данные о фазовом составе систем La/M—Al, полученных высокотемпературным синтезом и обработкой в среде ВФ с последующим прогревом при 950 °С на воздухе, на каждом этапе обработки. Ниже для каждой из систем анализируются изменения структуры, происходящие при введении лантана на каждом этапе обработки, а также происходящие при этом изменения каталитических свойств в процессе окисления метана.

Таблица

Фазовый состав* образцов М—Al и La/M—Al, прошедших различную обработку

Образец	Фазовый состав			
	системы М—Al	системы La/M—Al		
	прогрев при 950 °С после обработки в среде ВФ (WF)	высокотемпературная обработка (Т)	обработка в среде ВФ	прогрев при 950 °С после обработки в среде ВФ (WF)
Mg—Al	$MgAl_2O_4$, MgO, Al_2O_3 (куб.)**	$MgAl_2O_4$, La_2O_3 , LaAlO ₃ , MgO	La(OH) ₃ , $MgAl_2O_4$, LaAlO ₃ (следы), MgO	$MgAl_2O_4$, La_2O_3 , LaAlO ₃
Ca—Al	$CaAl_2O_4$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$	La_2O_3 , $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $CaAl_2O_4$ (следы)	$2CaO \cdot 3AlO(OH)$, La_2O_3 , AlO(OH)	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $Ca_5Al_6O_{14}$, $CaAl_2O_4$, La_2O_3 , LaAlO ₃
Sr—Al	$Sr_3Al_2O_6$, $SrAl_2O_4$	$SrAl_2O_4$, $Sr_3Al_2O_6$, La_2O_3	LaAlO ₃ , Al_2O_3 , Al(OH) ₃ , $SrAl_2O_4$, $Sr_3Al_2O_6$, н.и.ф.***	$SrAl_2O_4$, LaAlO ₃ , SrO
Ba—Al	$BaAl_2O_4$	$BaAl_2O_4$, La_2O_3	$BaAl_2O_4 \cdot H_2O$, LaAlO ₃ , Al_2O_3	$BaAl_2O_4$, LaAlO ₃

* Для каждого образца фазы указаны в порядке убывания интенсивности соответствующих рефлексов на дифрактограмме.

** Фаза Al_2O_3 (куб.) появляется в образце после обработки в среде ВФ и повторного прокаливания при 950 °С.

*** н.и.ф. — неидентифицированная фаза.

La/Mg—Al

В двойной оксидной системе Mg—Al, полученной высокотемпературным синтезом, присутствует фаза $MgAl_2O_4$ с примесью оксида магния. После обработки в среде ВФ и последующего прокаливания при $950\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается образование фазы Al_2O_3 кубической структуры, а также происходит снижение величины площади удельной поверхности. При этом наблюдается снижение как активности, так и селективности по продуктам ОКМ (этан + этилен). После нанесения лантана в фазовом составе систем появляются алюминат лантана $LaAlO_3$ перовскитной структуры и оксид лантана. Присутствие в образце свободного MgO позволяет говорить о некоем вытеснении лантаном магния из алюмината. Количественное соотношение каждой La содержащей фазы, определенное по их относительной интенсивности основных рефлексов на соответствующих дифрактограммах образца, различается. Так, в ходе обработки в среде ВФ вероятно происходит гидролиз алюмината $LaAlO_3$ и образуется гидроксид лантана, который в ходе прокаливания переходит в оксид; в итоге содержание фазы La_2O_3 в образце La/Mg—Al(WF) выше, а $LaAlO_3$ — ниже, чем в La/Mg—Al(T). Обращает на себя внимание также отсутствие свободного MgO, что наряду с увеличением доли лантана в свободном оксиде указывает на возрастание в образце количества фазы $MgAl_2O_4$. При этом с учетом того, что атомное соотношение Al : Mg в образце равно 2, а часть алюминия связывается с лантаном в $LaAlO_3$, следует полагать, что структура MgAl-шпинели является дефектной: либо в октаэдрических позициях присутствуют катионные вакансии, либо некоторую их часть занимают ионы Mg^{2+} . Возрастание активности и снижение селективности у La/Mg—Al(WF) по сравнению с La/Mg—Al(T) можно интерпретировать с точки зрения высокой активности фазы La_2O_3 и увеличения вклада глубокого окисления при возрастании содержания в образце фазы $MgAl_2O_4$ и ее дефектности.

La/Ca—Al

Фазовый состав системы Ca—Al качественно не изменяется в результате обработки в среде ВФ и последующего прокаливания при $950\text{ }^\circ\text{C}$, однако каталитические свойства меняются кардинально: при значительном снижении величины удельной поверхности наблюдается почти двукратное возрастание активности и одновременно резко падает селективность. В итоге, производительность по C_2 -углеводородам снижается почти втрое. По-видимому, изменение процедуры синтеза приводит к таким изменениям структуры, которые не фиксируются методом РФА, но являются критически важными с точки зрения катализа. Так или иначе, наблюдаемые факты указывают на высокую структурную чувствительность исследуемого процесса окисления метана.

Единственной фазой, которая дополнительно фиксируется в образце La/Ca—Al(T) по сравнению с двойной системой Ca—Al, является свободный оксид лантана. Это сопровождается резким ростом производительности по C_2 -углеводородам за счет возрастания как активности, так и — в особенности — селективности. Обработка в среде ВФ приводит к усложнению фазового состава, главным образом за счет гидратации и частичного гидролиза алюминатов кальция и образования после дополнительного прокаливания фазы $LaAlO_3$ и новых фаз алюминатов с повышенным содержанием кальция, которые отсутствовали в образце La/Ca—Al(T). Это сопровождается двукратным снижением величины конверсии метана (несмотря на

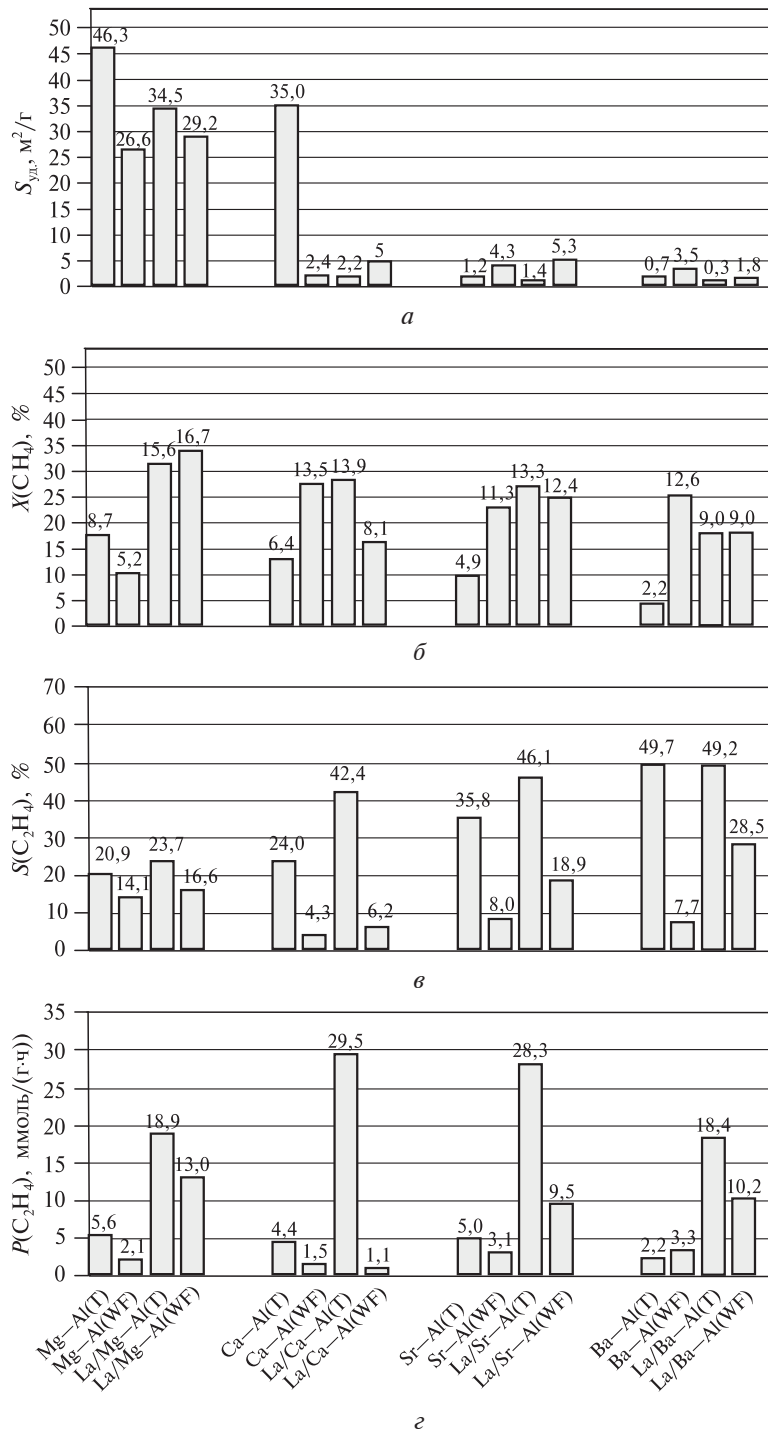


Рисунок. Величины удельной поверхности и каталитические свойства образцов La-M-Al оксидов, прошедших различную обработку:

а — удельная площадь поверхности; *б* — конверсия метана $X(\text{CH}_4)$; *в* — селективность $S(\text{C}_2\text{H}_4)$; *г* — производительность по C_2 -углеводородам $P(\text{C}_2\text{H}_4)$ при 800°C и скорости подачи реакционной смеси метан—кислород (7:3) 25 мл/мин для двойных (M—Al) и тройных (La/M—Al) систем

возрастание суммарной величины удельной поверхности) и резким снижением селективности.

La/Sr—Al

Двойная система Sr—Al содержит фазы алюминатов стронция. Образец Sr—Al, прошедший только высокотемпературную обработку, показывает достаточно высокую производительность по C₂-углеводородам — близкую к системе Mg—Al, несмотря на почти в 40 раз более низкую величину удельной поверхности. Обработка в среде ВФ приводит к росту величины удельной поверхности и суммарной активности при существенном снижении селективности. После введения лантана в образце La/Sr—Al(T) появляется фаза La₂O₃, а активность и селективность возрастают. Обработка в среде ВФ приводит к снижению содержания в образце фазы La₂O₃ и росту количества алюмината LaAlO₃, причем в более существенной степени, чем в случае Ca-содержащей системы. Однако снижение активности и селективности в этом случае не столь выражено, по-видимому, в связи с более высокими показателями у алюминатов стронция.

La/Ba—Al

Как уже указывалось, двойная система Ba—Al содержит единственную фазу алюмината бария BaAl₂O₄ вне зависимости от метода получения. При этом обработка в среде ВФ с последующим прокаливанием приводит к пятикратному возрастанию величины удельной поверхности, пропорциональному росту величины конверсии метана и значительному снижению селективности. Как и во всех рассмотренных выше случаях, введение лантана приводит к появлению в образце La/Ba—Al(T) фазы La₂O₃, что сопровождается ростом активности (наиболее выраженным в изученном ряду) и селективности. В образце La/Ba—Al(WF) отсутствует фаза оксида лантана и фиксируется образование LaAlO₃. Однако при этом не наблюдается образования отдельной фазы оксида бария — в отличие от образца La/Sr—Al(WF), в котором присутствует фаза SrO, — или дополнительных фаз алюминатов бария с соотношением Ba : Al > 0,5 (как в Ca-содержащей системе). В данном случае невозможно говорить о перераспределении ионов Ba²⁺ между катионными позициями в структуре алюмината BaAl₂O₄ (как это предполагалось выше в случае MgAl—шпинели) ввиду значительной разницы ионных радиусов Ba²⁺ и Al³⁺. То, что в этом образце методом РФА наблюдается присутствие только двух фаз — BaAl₂O₄ и LaAlO₃ при атомном соотношении (Ba + La) : Al > 0,5 можно объяснить:

- а) высокой дисперсностью второй Ba-содержащей фазы, которая в результате не фиксируется методом РФА;
- б) частичным замещением ионов La³⁺ на ионы Ba²⁺ в структуре LaAlO₃;
- в) высоким содержанием вакансий в Al-подрешетке алюмината бария BaAl₂O₄.

Каталитические свойства La-содержащих образцов в этом случае изменяются аналогично тому, как это происходит в уже рассмотренных системах: активность и селективность у образца La/Ba—Al(T) существенно выше, чем до введения лантана, а обработка в среде ВФ приводит к снижению производительности по C₂-углеводородам, в данном случае — за счет более низкой селективности.

В целом, можно говорить о нескольких тенденциях, выявленных в ходе данного исследования.

1. Термообработка механической смеси гидроксида алюминия с нитратами металлов ПА группы приводит к образованию алюминатов, в основном — с соотношением $M : Al = 1 : 2$. При переходе от Mg к Ba наблюдается последовательное снижение активности в окислении метана и рост селективности по C_2 -углеводородам.

2. Обработка в среде ВФ не приводит к существенному изменению фазового состава двойных систем после дополнительного прокаливания при $950\text{ }^\circ\text{C}$. Такая обработка с последующим прокаливанием при $950\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к росту активности (за исключением системы Mg—Al) и резкому снижению селективности, степень выраженности которого последовательно возрастает от Mg к Ba.

3. Термообработка двойных систем M—Al после пропитки раствором нитрата лантана только в случае Mg-содержащей системы приводит к частичному разрушению алюмината MAI_2O_4 с образованием алюмината $LaAlO_3$ и свободного оксида MgO. В случае Ca-, Sr- и Ba-содержащих систем образцы La/M—Al(T) содержат исходный алюминат металла ПА группы и свободный оксид La_2O_3 . Можно заключить, что оксиды щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba) имеют более высокое сродство к амфотерному оксиду Al_2O_3 и, в итоге, их алюминаты являются более устойчивыми по сравнению с $MgAl_2O_4$ в отношении вытеснения из них ионов M^{2+} лантаном.

4. Во всех случаях присутствие лантана в образцах La/M—Al(T) ведет к росту активности и селективности; эти образцы показывают наиболее высокую производительность по C_2 -углеводородам.

5. Обработка тройных систем La/M—Al в среде ВФ приводит к гидратации и частичному гидролизу алюминатов металлов ПА группы; термообработка при $950\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию алюмината $LaAlO_3$ со структурой перовскита. Одновременно во всех образцах исчезает фаза La_2O_3 , либо ее содержание снижается (в случае Ca-содержащей системы). Во всех образцах кроме Ba-содержащего появляются фазы свободных оксидов металлов ПА группы и/или их алюминаты с соотношением $M : Al > 0,5$. Т.е. при термическом взаимодействии оксидов и гидроксидов лантана, металлов ПА группы и алюминия возможно образование алюмината лантана, который не образуется при термическом взаимодействии алюминатов ЩЗЭ с La_2O_3 и его предшественниками (нитрат, гидроксид).

6. Образцы La/M—Al(WF) менее активны и селективны по сравнению с La/M—Al(T), что связано, по-видимому, с исчезновением фазы La_2O_3 . Выраженность этой тенденции снижается от Ca к Ba, что связано, скорее всего, с возрастанием активности и селективности свободных оксидов ЩЗЭ с ростом ионного радиуса соответствующего катиона M^{2+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фазообразование в системах La/M—Al протекает по различным механизмам при высокотемпературном синтезе и при обработке в среде ВФ. В первом случае ионы La^{3+} могут вытеснять соответствующие ионы металла ПА группы из состава алюмината. Причем с ростом ионного радиуса катиона M^{2+} устойчивость алюминатов MAI_2O_4 по отношению к вытеснению лантаном увеличивается, т.е. эффективность замещения снижается от Mg к Ba. Обработка в среде ВФ приводит к гидратации и частичному гидролизу алюминатов

металлов IIА группы, а также гидролизу предшественника оксида лантана — нитрата лантана — до соответствующего гидроксида. Взаимодействие гидратированных форм оксидов лантана и алюминия приводит к образованию LaAlO_3 , который не образуется при термическом синтезе и количество которого возрастает вместе с интенсивностью гидролиза алюминатов ШЗЭ в ряду $\text{Mg} \rightarrow \text{Ba}$.

Обработка в среде ВФ сложных оксидных систем является эффективным инструментом варьирования их фазового состава и структуры, позволяющим выявлять воздействие различных факторов на каталитические свойства при сохранении постоянства химического брутто-состава.

Высокие показатели активности и селективности в процессе ОКМ у тройных оксидных систем La-M-Al связаны с присутствием фазы свободного оксида La_2O_3 , возможность образования которого и его количественное соотношение с фазой LaAlO_3 зависит как от способа синтеза, так и от реакционной способности алюмината ШЗЭ. Этот факт необходимо учитывать при дальнейшем поиске и оптимизации катализаторов данной группы для процесса ОКМ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent USA. No 4205.194. 1980.
2. Zavyalova U., Holena M., Schlögl R., Baerns M. // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. No 12. P. 1935.
3. Ломоносов В.И., Синёв М.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 5. С. 652.
4. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. // J. Catalysis. 1986. Vol. 100. No 2. P. 353-359.
5. Otsuka K., Jinno K. // Inorganica Chimica Acta. 1986. Vol. 120. P. 27.
6. Синёв М.Ю., Тюленин Ю.П., Розентуллер Б.В. // Кинетика и Катализ. 1991. Т. 32. С. 896.
7. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovolitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 485. P. 14.
9. Иванова Ю.А., Петров П.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2017. № 8. С. 38.
10. Sim Y., Kwon D., An S., Ha J.-M., Oh T.-S., Jung J.C. // Molecular Catalysis. 2020. Vol. 489. P. 10925.
11. Lim S., Choi J.-W., Suh D.J., Lee U., Song K.H., Ha J.-M. // Catalysis Today. 2020. Vol. 352. P. 127.
12. Wang Y., Yang X., Hou Ch., Yin F., Wang G., Zhu X., Jiang G., Li Ch. // ChemCatChem. 2021. Vol. 13. No 19. P. 4182.
13. Carreiro J.A.S.P., Baerns M. // J. Catal. 1989. Vol. 117. P. 258.
14. Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A. // Catal Today. 1995. Vol. 24. P. 225.
15. Kus S., Otremba M., Taniewski M. // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 1331.
16. Dedov A.G., Loktev A.S., Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.-F., Filimonov I.N. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 245. P. 209.
17. Huang P., Zhao Y., Zhang J., Zhu Y., Sun Y. // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 10844.
18. Jiang T., Song J., Huo M., Yang N.T., Liu J., Zhang J., Sun Y., Zhu Y. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 34872.
19. DeBoy J.M., Hicks R.F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. Vol. 14. P. 982.
20. Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H. // Catal. Lett. 1989. Vol. 3. P. 85.

21. Siinev M.Yu., Tulenin Yu.P., Bychkov V.Yu., Rozentuller B.V., Rajput A.M. // 9-th Soviet-Japan Seminar on Catalysis: proceedings (Yuzhno-Sakhalinsk, Sept. 1990. 22—26). Novosibirsk, 1990. P. 67.
22. Becker S., Baerns M. // J. Catal. 1991. Vol. 128. P. 512.
23. Filkova D.G., Petrov L.A., Siinev M.Yu., Tyulenin Yu.P. // Catalysis Letters. 1992. Vol. 13. P. 323.
24. Burrows A., Kiely Ch.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Siinev M.Yu. // J. Catalysis. 1997. Vol. 167. No 1. P. 77.
25. Burrows A., Kiely Ch.J., Hargreaves J.S.J., Joyner R.W., Hutchings G.J., Siinev M.Yu., Tulenin Yu.P. // J. Catalysis. 1998. Vol. 173. No 2. P. 383.
26. Choudhary V.R., Mulla S.A.R., Rane V.H. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1999. Vol. 72. P. 125.
27. Choudhary V.R., Uphade B.S., Mulla S.A.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3594.
28. Choudhary V.R., Mulla S.A.R., Uphade B.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. P. 2142.
29. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. // Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 532. P. 65.
30. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. // Applied Catalysis A. General. 2018. Vol. 550. P. 113.
31. Ito T., Lunsford J.H. // Nature. 1985. Vol. 314. P. 721.
32. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 58.
33. Driscoll D.J., Lunsford J.H. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 4415.
34. Васютин П.Р., Гордиенко Ю.А., Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Лагунова Е.А. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2021. Т. 16. № 4. С. 14.
35. Синёв М.Ю., Гордиенко Ю.А., Пономарева Е.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 2. С. 116.
36. Васютин П.Р., Синёв М.Ю., Лагунова Е.А., Гордиенко Ю.А., Ивакин Ю.Д. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 3. С. 51.
37. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синёв М.Ю., Рогов В.А., Садыков В.А. // Журн. Физ. Химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 430.
38. Siinev M., Ponomareva E., Siinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. // Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36.

FORMATION OF COMPOUNDS AND PHASES IN OXIDE SYSTEMS La—M—Al (M — Ca, Mg, Sr, Ba) DURING TREATMENT WITH WATER FLUID AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

P.R. Vasyutin — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8898-3317. E-mail: vasytinpavel@yandex.ru

M.Yu. Siinev — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-3183-3721. E-mail: mysinev@yandex.ru (*for correspondence*)

Yu.A. Gordienko — N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-5345-9208. E-mail: yurik-gordienko@yandex.ru

Yu.D. Ivakin — Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-8416-3071. E-mail: ivakin@kge.msu.ru

E.A. Lagunova — Federal Research Center for Chemical Physics named after. N.N. Semenov, Russian Academy of Science, Moscow, Russia. ORCID: 0000-0002-2282-0080. E-mail: katerinaii@inbox.ru

The formation of mixed oxides in La₂O₃/MO—Al₂O₃ systems (M is a group IIA element: Mg, Ca, Sr or Ba) during high-temperature treatment and treatment with water fluids

(WF) has been studied. It has been shown that high-temperature treatment of the corresponding group IIA metal aluminate with supported lanthanum nitrate leads to the formation of LaAlO_3 only in the case of the Mg-containing system. In other cases, there is no transformation of the initial aluminates, and lanthanum oxide is formed. When treating La/M—Al ternary systems with WF, the formation of LaAlO_3 is observed in all cases. Also, in all samples, except for Ba-containing, phases of free metal oxides of group IIA elements appear. The increase in activity and selectivity in the OCM process in La/M—Al ternary oxide systems compared to double M—Al systems is associated with the presence of a separate La_2O_3 oxide phase.

Keywords: mixed oxides, synthesis, water fluid, lanthanum, group IIA elements, aluminates, catalytic oxidation, oxidative coupling of methane.

ACKNOWLEDGEMENT

The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

REFERENCES

1. Patent USA. No 4205.194. 1980.
2. Zavyalova U., Holena M., Schlögl R., Baerns M. // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. No 12. P. 1935.
3. Lomonosov V.I., Sinev M.Yu. // Kinet. Catal. 2016. Vol. 57. No 5. P. 652.
4. Otsuka K., Jinno K., Morikawa A. // J. Catalysis. 1986. Vol. 100. No 2. P. 353.
5. Otsuka K., Jinno K. // Inorganica Chimica Acta. 1986. Vol. 120. P. 27.
6. Sinev M.Yu., Tyulenin Yu.P., Rosentuller B.V. // Kinet. Catal. 1991. Vol. 32. P. 896.
7. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. // Applied Catalysis A: General. 2014. Vol. 485. P. 14.
9. Ivanova Yu.A., Petrov R.V., Reshetnikov S.I., Isupova L.A. // Tomsk State University J. of Chemistry. 2017. No 8. P. 38/
10. Sim Y., Kwon D., An S., Ha J.-M., Oh T.-S., Jung J.C. // Molecular Catalysis. 2020. Vol. 489. P. 110925.
11. Lim S., Choi J.-W., Suh D.J., Lee U., Song K.H., Ha J.-M. // Catalysis Today. 2020. Vol. 352. P. 127.
12. Wang Y., Yang X., Hou Ch., Yin F., Wang G., Zhu X., Jiang G., Li Ch. // ChemCatChem. 2021. Vol. 13. No 19. P. 4182.
13. Carreiro J.A.S.P., Baerns M. // J. Catal. 1989. Vol. 117. P. 258.
14. Davydov A.A., Shepotko M.L., Budneva A.A. // Catal Today. 1995. Vol. 24. P. 225.
15. Kus S., Otremba M., Taniewski M. // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 1331.
16. Dedov A.G., Loktev A.S., Moiseev I.I., Aboukais A., Lamonier J.-F., Filimonov I.N. // Applied Catalysis A: General. 2003. Vol. 245. P. 209.
17. Huang P., Zhao Y., Zhang J., Zhu Y., Sun Y. // Nanoscale. 2013. Vol. 5. P. 10844.
18. Jiang T., Song J., Huo M., Yang N.T., Liu J., Zhang J., Sun Y., Zhu Y. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 34872.
19. DeBoy J.M., Hicks R.F. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. Vol. 14. P. 982.
20. Choudhary V.R., Chaudhari S.T., Rajput A.M., Rane V.H. // Catal. Lett. 1989. Vol. 3. P. 85.
21. Sinev M.Yu., Tulenin Yu.P., Bychkov V.Yu., Rozentuller B.V., Rajput A.M. // 9-th Soviet-Japan Seminar on Catalysis: proceedings (Yuzhno-Sakhalinsk, Sept. 1990. 22—26). Novosibirsk, 1990. P. 67.
22. Becker S., Baerns M. // J. Catal. 1991. Vol. 128. P. 512.
23. Filkova D.G., Petrov L.A., Sinev M.Yu., Tyulenin Yu.P. // Catalysis Letters. 1992. Vol. 13. P. 323.
24. Burrows A., Kiely Ch.J., Hutchings G.J., Joyner R.W., Sinev M.Yu. // J. Catalysis. 1997. Vol. 167. No 1. P. 77.

25. Burrows A., Kiely Ch.J., Hargreaves J.S.J., Joyner R.W., Hutchings G.J., Sinev M.Yu., Tule-
nin Yu.P. // J. Catalysis. 1998. Vol. 173. No 2. P. 383.
 26. Choudhary V.R., Mulla S.A.R., Rane V.H. // J. Chem. Technol. and Biotechnol. 1999. Vol. 72.
P. 125.
 27. Choudhary V.R., Uphade B.S., Mulla S.A.R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. Vol. 36. P. 3594.
 28. Choudhary V.R., Mulla S.A.R., Uphade B.S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1998. Vol. 37. P. 2142.
 29. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. // Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 532.
P. 65.
 30. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. // Applied Catalysis A. General. 2018. Vol. 550.
P. 113.
 31. Ito T., Lunsford J.H. // Nature. 1985. Vol. 314. P. 721.
 32. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 58.
 33. Driscoll D.J., Lunsford J.H. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 4415.
 34. Vasyutin P.R., Gordienko Y.A., Sinev M.Y., Ivakin Yu.D., Lagunova E.A. // Russ. J. Phys. Chem.
B. 2022. Vol. 16. P. 1259. DOI: 10.1134/S199079312207017X
 35. Sinev M.Yu., Gordienko Yu.A., Ponomareva E.A., Ivakin Yu.D. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019.
Vol. 13. P. 1322. DOI: 10.1134/S1990793119080074
 36. Vasyutin P.R., Sinev M.Yu., Lagunova E.A., Gordienko Yu.A., Ivakin Yu.D. // Russ. J. Phys.
Chem. B. 2023. Vo. 17. P. 1646. DOI: 10.1134/S1990793123080092
 37. Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A., Sinev M.Yu., Rogov V.A., Sadykov V.A. // J. Phys. Chem.
2018. Vol. 92. No 3. P. 430.
 38. Sinev M., Ponomareva E., Sinev I., Lomonosov V., Gordienko Yu., Fattakhova Z., Shashkin D. //
Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36.
-
-