

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ La—Al И СТАБИЛЬНОСТЬ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 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)

**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

**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

© 2023 г. Поступила в редакцию 20.11.2023 г. Прошла рецензирование 23.11.2023 г.  
Принята к публикации 23.11.2023 г.

Исследованы каталитические свойства в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ) и особенности структуры ряда образцов смешанных оксидов лантана и алюминия с постоянным атомным соотношением La : Al = 1 : 1. Образцы получали на основе предшественников, содержащих нитраты La и Al, а также органический компонент — фильтровальную бумагу или крахмал. После сушки и выжигания органического компонента образцы подвергали дополнительной термообработке и воздействию водного флюида (ВФ) с плотностью 0,2 г/см<sup>3</sup> при 415 °С. После прокаливания при 900 °С все полученные образцы содержат фазу алюмината лантана LaAlO<sub>3</sub> со структурой кубического перовскита. Варьирование типа органического компонента, а также последовательности процедур и условий обработки приводит к получению образцов, имеющих различную морфологию и каталитические свойства. Минимальную активность, селективность по продуктам ОКМ и стабильность во времени проявляет образец, полученный в условиях, способствующих формированию наиболее упорядоченной структуры — последовательно прокаленный при 900 °С, обработанный в среде ВФ и повторно прокаленный при 900 °С. Наиболее эффективным и стабильным оказался образец, кристаллическая структура которого формировалась, главным образом, в среде ВФ. Отмечено отсутствие корреляции между морфологией частиц и величиной удельной поверхности образцов, с одной стороны, и их каталитическими свойствами — с другой. Сделано предположение о том, что каталитические свойства определяются типом и числом точечных дефектов кристаллической структуры — в первую очередь, катионных вакансий и, как следствие, дырочных центров типа [O<sup>-</sup>] в анионной подрешетке.

**Ключевые слова:** смешанные La—Al-оксиды, алюминат лантана, оксид лантана, структура, водный флюид, катализаторы, стабильность, окислительная конденсация метана.

## ВВЕДЕНИЕ

Одна из важнейших характеристик материалов, используемых в качестве гетерогенных катализаторов различных процессов, — их стабильность — способность работать длительное время в условиях каталитической реакции. Иногда принято говорить о дезактивации — потере каталитической активности в ходе реакции. Она может быть вызвана действием каталитических ядов или отложением конденсирующихся продуктов реакции (например, углеродистых — так называемого «кокса»). К изменению каталитических свойств может приводить потеря активного компонента за счет летучести либо его самого, либо соединений, включающих его элементы и образующихся в ходе каталитического процесса.

В ряде случаев причиной изменения каталитических свойств является перестройка структуры активного компонента, носителя и системы в целом. Гетерогенные катализаторы представляют собой дисперсные материалы, т. е. неравновесные системы, обладающие избыточной энергией поверхности. В их состав также могут входить метастабильные соединения тех или иных элементов, способные претерпевать различные превращения в ходе каталитического процесса. Именно неравновесностью часто и определяются собственно каталитические свойства этих систем — способность адсорбировать (хемосорбировать) и активировать реагенты, стабилизировать промежуточные соединения (интермедиаты) и направлять их превращения в целевые продукты. При этом существует вероятность перехода самого материала катализатора в более стабильное состояние (например, укрупнение частиц активного компонента или носителя, образование более стабильных соединений и фаз), что неизбежно сопровождается потерей эффективности — активности и/или селективности. Эти процессы заведомо нежелательны, поэтому при создании катализаторов для практического применения одной из главных задач является увеличение их стабильности, что иногда достигается некоторой потерей собственно каталитических свойств.

Следует отметить, что наряду с описанными процессами деградации, в ряде случаев наблюдается рост активности и/или селективности в связи со сложными изменениями, происходящими в материале под действием реакционной смеси. Это подтверждает сложный химический характер процессов, протекающих в ходе катализа, и требует применения особых подходов к их анализу и использованию при создании катализаторов и каталитических процессов [1].

Можно, однако, отметить еще один аспект, связанный с изучением стабильности каталитических свойств. При сравнении различных характеристик материалов, имеющих одинаковый (или близкий) состав, но отличающихся по поведению в ходе длительных испытаний в ходе реакции, можно сделать определенные выводы о том, какие именно структуры (соединения, фазы, морфологические формы и пр.) отвечают за протекание целевого процесса, т. е. выявить некоторые черты механизма каталитического действия материалов определенного типа.

Наконец, для ряда материалов, являющихся перспективными в качестве катализаторов в определенном процессе, необходимо выявление влияния методов их синтеза и предварительной обработки не только на «стартовые» характеристики, но и на поведение во времени при проведении каталитического

процесса в определенных условиях. Иными словами, такого рода испытания необходимы не только при подборе состава каталитической системы, но и при оптимизации метода ее получения.

Процессы переработки легких алканов, входящих в состав природного и попутного нефтяного газов, рассматриваются как перспективные с точки зрения расширения сырьевой базы производства химической и нефтехимической продукции из ненефтяного сырья. Один из таких процессов — окислительная конденсация метана (ОКМ) — превращение метана в углеводороды, содержащие С—С-связи, в том числе этилен, в присутствии окислителей. Впервые процесс ОКМ был описан как попеременный окислительно-восстановительный с отдельной подачей метана и кислорода на простые оксиды, в разной степени обладающие способностью накапливать в своей структуре «активный» кислород, который, в свою очередь, активизирует С—Н-связь в молекуле метана [2—4]. Вскоре была показана возможность проведения процесса ОКМ в непрерывном режиме в присутствии различных оксидных катализаторов [5—6].

Несмотря на уже более чем 40-летнюю историю исследований и разработок, до сих пор не имеется примеров успешной практической реализации процесса ОКМ. Одна из причин этого — отсутствие эффективных и одновременно стабильных катализаторов. Наиболее эффективным из известных катализаторов ОКМ является смешанная оксидная система, содержащая вольфрамат щелочного металла ( $M_2WO_4$ , где М — щелочной металл) и марганец (или церий), нанесенные на оксидный носитель ( $SiO_2$ ). Такая система была впервые описана в работах исследователей Института химической физики (г. Ланьчжоу, КНР) [7—8] и впоследствии интенсивно изучена многочисленными группами исследователей в разных странах [9]. Сообщалось, что она обладает высокой устойчивостью в реакционных условиях [10, 11], однако к этим сведениям, по-видимому, следует относиться с осторожностью ввиду высокой температуры проведения процесса (выше 800 °С) и высокой летучести вольфраматов щелочных металлов [12]. С учетом того, что системы  $MW Mn(Ce)/SiO_2$  одинаково эффективны в широких пределах содержания нанесенных компонентов, даже при непрерывном уносе вольфрамата в течение некоторого времени может не наблюдаться падения каталитической активности и селективности. Также постепенное падение каталитической активности при значительной длине слоя может маскироваться движением так называемой «горячей точки» (зоны) вдоль слоя катализатора [13]. Однако в некоторый момент может наступать резкое падение активности и селективности. Помимо потери активного компонента, оно может быть обусловлено также резким снижением удельной поверхности [14] и изменением фазового состава носителя (перехода фазы  $\alpha$ -кристобалита в кварц) [15].

Такого рода деградация каталитических свойств, связанная с уносом активного компонента, является необратимой и может наблюдаться в любых оксидных системах, содержащих ионы щелочных металлов, а также легко восстанавливаемые ионы металлов, характеризующиеся высоким давлением паров в условиях процесса ОКМ (например, в Li-содержащих системах [16, 17] и в классическом катализаторе ОКМ  $Pb/Al_2O_3$  [5]). Исходя из этих соображений более перспективными с точки зрения стабильности представляются системы, не содержащие элементов, отличающихся высокой летучестью (сами или в составе соединений). К таковым относятся системы, состоящие из простых и сложных оксидов щелочноземельных (ЩЗЭ) и/или редкоземельных элементов (РЗЭ).

В частности, в качестве перспективных катализаторов процесса ОКМ описаны смешанные оксиды со структурой перовскита общей формулы  $ABO_3$  [18], например титанаты  $\text{ЩЗЭ}$  [19–21] и алюминаты  $\text{РЗЭ}$ , в частности — алюминат лантана  $\text{LaAlO}_3$ , исследованию которого в качестве катализатора ОКМ посвящено значительное число работ (например, [18, 22, 23]). При этом авторам известна лишь одна публикация, в которой рассматривается вопрос о стабильности каталитических свойств в ходе процесса [24]. Хотя авторы исследовали целый ряд образцов смешанных  $\text{La—Al}$ -оксидов, данные по стабильности в процессе ОКМ приводятся только для одного из них, проявившего наиболее высокую активность. Отмечено достаточно резкое снижение селективности в течение первых шести часов работы, после чего оно продолжается, но становится более плавным. Существенного изменения активности, а также фазового состава системы при этом не зафиксировано. К сожалению, авторы не указывают значение температуры, при которой проводились испытания на длительность; можно только предполагать, что при  $775^\circ\text{C}$ , поскольку основную часть исследования проводили при этой температуре [24].

Ранее нами был рассмотрен вопрос о влиянии способа приготовления смешанной  $\text{La—Al}$ -оксидной системы на формирование ее фазового состава и каталитические свойства в процессе ОКМ [25]. Было показано, что указанные характеристики существенно изменяются при варьировании процедуры и условий синтеза материала.

Настоящая работа продолжает это исследование в направлении получения данных о зависимости структурных характеристик и каталитических свойств смешанных  $\text{La—Al}$ -оксидных систем, полученных различными способами, от времени пребывания в реакционной среде в ходе процесса ОКМ.

Как и ранее [25], образцы смешанных  $\text{La—Al}$  оксидов готовили методом выжигания органического компонента из предшественника, содержащего помимо него нитраты элементов, входящих в состав конечного материала — лантана и алюминия. В литературе имеется значительное число публикаций, в которых в качестве органических компонентов при аналогичных синтезах используются как индивидуальные соединения (лимонная кислота, мочевины, глицин и пр.), так и природные материалы и продукты их переработки (например, древесина различных пород, целлюлоза, беззольная фильтровальная бумага) [26–35]. В ряде случаев образующиеся в результате оксидные системы сохраняют морфологические особенности, задаваемые структурой органического компонента, что позволяет говорить о роли последнего, как «темплата» (шаблона или лекала) [26, 27]. Сам синтез в этом случае называют «темплатным». Ранее нами в качестве органического компонента — предшественника в синтезе смешанных  $\text{La—Al}$ -оксидов — был использован крахмал [25]. Дополнительная обработка в среде водного флюида в сочетании с регулируемой термообработкой позволяла получить материалы варьируемого фазового состава и морфологии, а также отличающиеся каталитическими свойствами в процессе ОКМ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При синтезе образцов использовали  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч., «Реахим», Россия) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а., «Реахим», Россия) в мольном соотношении 1 : 1.

В качестве органических компонентов использовали крахмал и фильтровальную бумагу (ТУ ММП РСФСР № 304-53).

Образец на основе фильтровальной бумаги готовили ее пропиткой по влажностью раствором, содержащим нитраты La и Al. После высушивания при 80 °С полученную массу сжигали. Образовавшиеся хрупкие пластинчатые частицы черного цвета прокаливали при 900 °С в течение 3 ч (нагрев 10 °С/мин). Полученный образец белого цвета измельчали до состояния однородного порошка. Далее в тексте он обозначается как LaAl\_FP.

Системы на основе крахмала получали введением совместного раствора исходных нитратов в крахмальный клейстер при перемешивании с последующей сушкой и сжиганием полученной массы. Более подробное описание методики приготовления приведено в [25]. Образовавшуюся хрупкую пористую массу сжигали на воздухе, перетирали до состояния однородного порошка и обрабатывали различными способами: прокаливанием на воздухе при 900 °С (образец LaAl\_T) или сочетанием такого прокалывания с обработкой в среде ВФ.

В последнем случае образцы предварительно прогревали при 600 или 900 °С в течение 2 ч, затем загружали в контейнер из нержавеющей стали, который помещали в автоклав, заполненный водой таким образом, что образцы не имели контакта с жидкой средой. Емкость автоклава составляла 15 мл; его объем заполняли водой на 20 %, что обеспечивало плотность ВФ 0,2 г/см<sup>3</sup> при температуре процесса. Герметизированный автоклав помещали в предварительно нагретую печь «СНОЛ» и выдерживали при температуре 415 °С в течение 60 ч. Окончательную термообработку проводили в муфельной печи на воздухе при 900 °С в течение 3 ч. Полученные образцы обозначали как LaAl\_600WF и LaAl\_900WF в зависимости от температуры предварительного прогрева, соответственно.

Величину удельной площади поверхности образцов определяли методом тепловой десорбции аргона по ранее описанной методике [36].

Фазовый состав свежеприготовленных и использованных в каталитическом процессе образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku Smartlab SE (Япония). Идентификацию фаз, присутствующих в образцах, производили с использованием прилагаемого к дифрактометру программного обеспечения Smartlab Studio II (Rigaku, Япония) и встроенной базы данных COD (Crystallography Open Data).

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с локальным элементным анализом (прибор Thermo Scientific Prisma E, оснащенный приставкой EDX, США).

Процесс окисления метана вели в кварцевом реакторе проточного типа, оснащенный карманом для термпары, осуществляющей измерение температуры в слое катализатора. Для минимизации объема газовой фазы до и после катализатора, свободный объем реактора заполняли инертным материалом — битым кварцем (фракция 0,25—0,5 мм). Схема реактора приведена на рис. 1.

Эксперименты проводили при атмосферном давлении и объемном соотношении метана к кислороду в исходной смеси 70 : 30. Скорость подачи газовой смеси задавали регулятором массового расхода Bronkhorst EL-flow (Нидерланды). Образец катализатора в виде порошка помещался на слой кварцевой

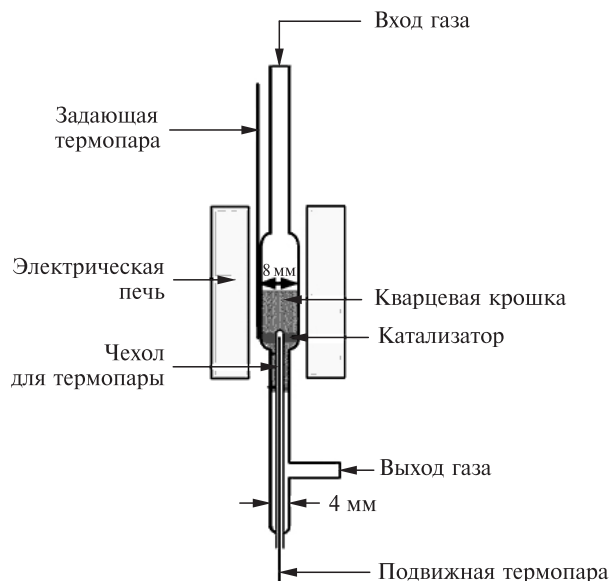


Рис. 1. Схема реактора

ваты. В отдельном эксперименте было показано, что степень превращения реагентов в реакторе, загруженном инертным материалом со слоем кварцевой ваты без катализатора, можно пренебречь.

Газообразные продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии в режиме он-лайн. Детали проведения анализа (конфигурация газового хроматографа, характеристики колонок, марки используемых сорбентов и методы определения показателей процесса) описаны ранее [36, 37].

В качестве основных показателей процесса ОКМ в данной работе использовали величины степени превращения кислорода  $X_{O_2}$  (как лимитирующего реагента), селективности по  $C_2$ -углеводородам (этан + этилен)  $S_{C_2}$  и производительности по этилену  $P_{C_2=}$  (в ммоль на 1 г катализатора в час). Последнюю величину вычисляли по формуле

$$P(C_{2=}) = W \cdot [C_2H_4] \cdot 60 / (24m), \quad (1)$$

где  $W$  — объемная скорость подачи газовой смеси, мл/мин;  $[C_2H_4]$  — объемная доля этилена в реакционной смеси; 24 — объем моля газа при комнатной температуре, л/моль (или мл/ммоль);  $m$  — навеска образца катализатора, г.

Выбор условий проведения экспериментов по определению стабильности каталитических свойств производили на основе предварительных экспериментов, в которых определяли зависимость показателей процесса ОКМ от температуры при постоянной скорости подачи реакционной смеси 25 мл/мин; в этих опытах навеска катализатора составляла 10 мг. Результаты этих опытов приведены на рис. 2.

Как показывают приведенные данные, оба показателя — степень превращения кислорода (рис. 2а) и селективность по  $C_2$ -углеводородам (рис. 2б) — возрастают с ростом температуры. Можно ожидать, что скорость дезактивации катализаторов также возрастает с ростом температуры процесса. Однако, поскольку в задачу исследования входило изучение структурных особенностей

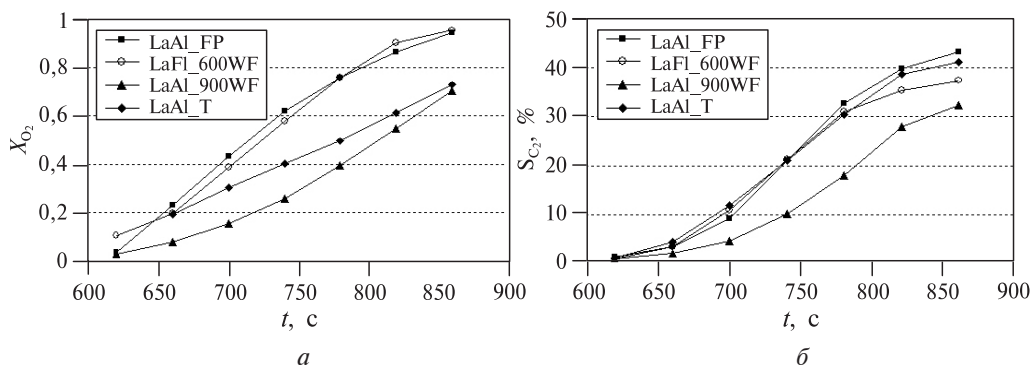


Рис. 2. Зависимость степени превращения кислорода (а) и селективности по С<sub>2</sub>-углеводородам (б) от температуры при постоянной скорости подачи смеси метан—кислород (70 : 30) 25 мл/мин; навеска катализатора во всех случаях 10 мг

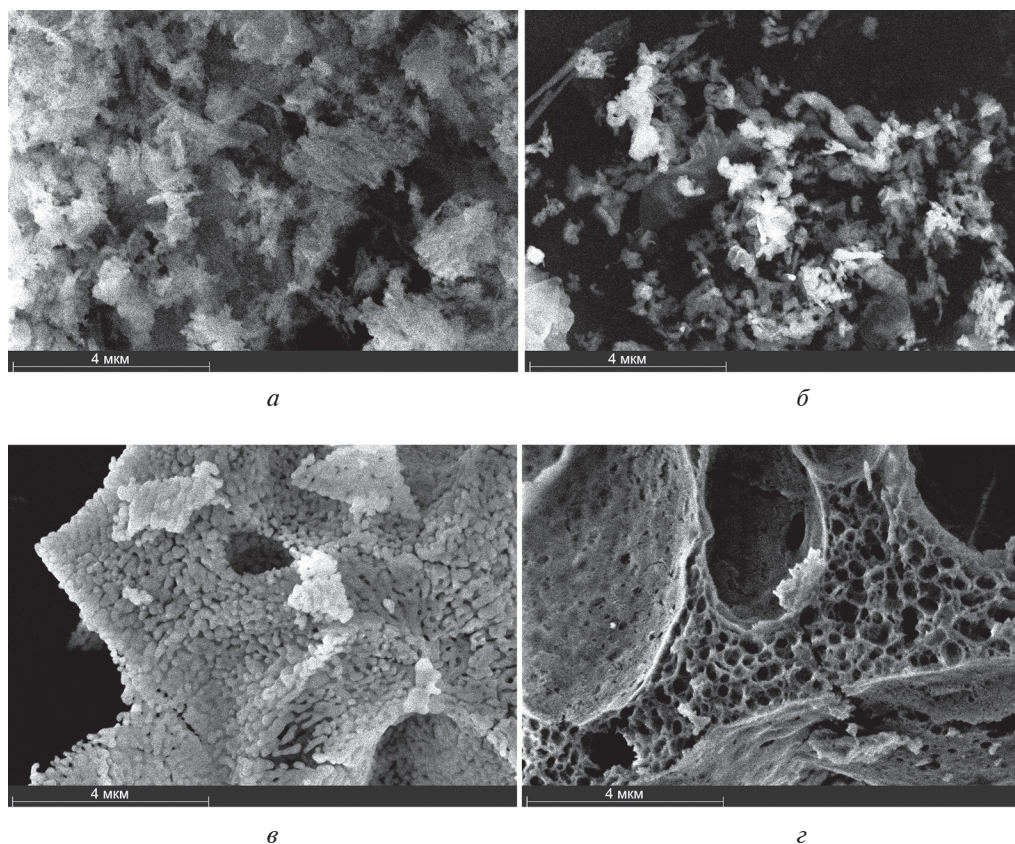
образцов после проведения каталитической реакции, эксперименты на стабильность должны были быть проведены с увеличенной навеской. При этом ввиду больших различий в активности образцов, проведение экспериментов при максимальной температуре привело бы к тому, что в присутствии наиболее активных из них процесс мог перейти в диффузионный режим, что исказило бы оценку изменения собственно активности во времени. По этим причинам был выбран следующий режим: образцы выдерживали в реакционной смеси при 800 °С, и периодически (один раз в час) температуру снижали до 700 °С для определения указанных выше показателей. Таким образом, основное время эксперимента образцы находились в более жестких условиях — при более высокой температуре, а для определения изменений их каталитических характеристик во времени были использованы данные анализа реакционной смеси при более низкой температуре. При этом пробы на анализ отбирали и при 800 °С, что позволило провести дополнительное сравнение каталитических свойств в начале и в конце периода испытаний образцов на стабильность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РФА установлено, что во всех свежеприготовленных образцах содержится фаза алюмината лантана со структурой кубического перовскита. В образце LaAl\_600WF также присутствует фаза оксида лантана. Можно полагать, что механизм фазообразования в этом образце отличается от других, поскольку начало формирования кристаллических фаз или зародышей кристаллов в этом образце происходило под действием водного флюида. Более подробный анализ влияния ВФ на кристалличность и фазовый состав образцов на основе крахмала приведен в [25]. Здесь отметим морфологические особенности исследованных систем. На рис. 3 приведены микрофотографии свежеприготовленных образцов. Морфологические различия между ними очевидны.

Образец LaAl\_FP выглядит наиболее однородным; его структура образована частицами вытянутой формы, возможно, повторяющими форму волокон целлюлозы, из которых состоит фильтровальная бумага.

Образец LaAl\_T имеет выраженную макропористую структуру, повторяющую структуру «пены», которая образуется при высушивании крахмалсодержащей



**Рис. 3.** Микрофотографии свежеприготовленных образцов:  
а — LaAl\_FP; б — LaAl\_600WF; в — LaAl\_900WF; г — LaAl\_T

массы (см. Экспериментальную часть) и сохраняет морфологию при выжигании органической составляющей. На уровне разрешения использованного микроскопа (не хуже 0,01 мкм) структурные особенности материала «стенок» пор этого образца не выявляются.

После обработки в среде ВФ и повторного прокаливания при 900 °С образец LaAl\_900WF сохраняет макропористую структуру. Однако очевидной становится корпускулярная структура «стенок» наиболее крупных пор, которые в данном случае образованы выраженными частицами округлой формы, имеющими характерные размеры 0,02—0,1 мкм.

Образец LaAl\_600WF отличается от рассмотренных выше несколькими особенностями. Во-первых, в нем отсутствуют признаки образований, в какой-либо степени повторяющих структуру предшественника, содержащего органический компонент (в данном случае — пористой массы на основе крахмала). Во-вторых, в нем очевидно присутствие двух типов частиц, отличающихся как морфологией, так и контрастностью на микрофотографиях (рис. 3б). Можно полагать, что они относятся к разным фазам, фиксируемым в этом образце методом РФА. Так, фаза, образующая частицы более округлой формы (аналогичные наблюдаемым в образце LaAl\_900WF) и выглядящие менее яркими на микрофотографиях, по-видимому, представляют фазу LaAlO<sub>3</sub> (куб.). Частицы, имеющие вытянутую форму, более резкие очертания и выглядящие более

яркими, скорее всего, представляют фазу оксида лантана. Более определенное отнесение частиц различной морфологии к той или иной фазе, фиксируемой методом РФА в этом образце, затруднено ввиду присутствия аморфного оксида алюминия, который, по-видимому, не образует выраженных частиц, но декорирует частицы других фаз. В связи с этим результаты локального элементного анализа методом EDX дают не вполне определенные результаты, что не позволяет однозначно определить соотношение La:Al в выбранной области.

Из рассмотренных результатов можно сделать следующие заключения:

— варьирование состава предшественника, содержащего органическое горючее вещество, последовательности операций при синтезе и условий на отдельных его стадиях приводит к существенным различиям в морфологии конечного материала при неизменном составе (соотношении La:Al в смешанном оксиде);

— в ходе термообработки смешанного La—Al-оксида сохраняются морфологические особенности, характерные для предшественника, содержащего органический компонент; обработка в ВФ аморфного оксидного промежуточного продукта, образующегося на стадии выжигания органического компонента, приводит к изменению морфологии частиц конечного материала;

— фазовый состав и морфология частиц материала зависят от условий формирования зародышей кристаллических фаз: при высокотемпературной термической обработке в системе с атомным соотношением La:Al = 1:1 формируется единственная фаза LaAlO<sub>3</sub> с кубической решеткой перовскитного типа, которая остается устойчивой в среде водного флюида и претерпевает в ней дальнейшее упорядочение; при обработке в среде водного флюида аморфного оксидного промежуточного продукта создаются условия для формирования двух кристаллических фаз — LaAlO<sub>3</sub> (куб.) и оксида лантана.

Отдельного рассмотрения заслуживает соотношение между фазовым составом и морфологическими особенностями полученных материалов и данными об их каталитических свойствах, приведенными на рис. 2. Наиболее активными и одновременно селективными оказываются образцы LaAl\_FP и LaAl\_600WF, различающиеся как по морфологии частиц, так и по фазовому составу. Менее эффективные образцы LaAl\_900WF и LaAl\_T также существенно различаются по морфологии при одинаковом фазовом составе. Отсутствует видимая корреляция каталитических свойств и с величиной удельной поверхности образцов (см. таблицу).

Таблица

**Фазовый состав и площадь удельной поверхности свежих и использованных катализаторов**

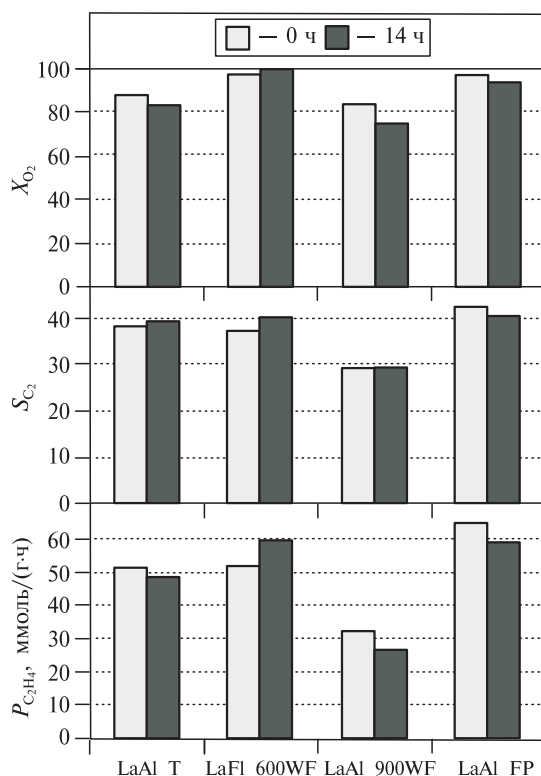
Образец катализатора	Свежеприготовленный		Использованный		Относительное изменение, %
	фазовый состав	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	фазовый состав	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	
LaAl_FP	LaAlO <sub>3</sub>	8,8	LaAlO <sub>3</sub>	6,5	-26,1
LaAl_600WF	LaAlO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	LaAlO <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5,1	-8,9
LaAl_900WF	LaAlO <sub>3</sub>	4,3	LaAlO <sub>3</sub>	4,9	+13,9
LaAl_T	LaAlO <sub>3</sub>	10,4	LaAlO <sub>3</sub>	8,7	-14,4

Таким образом, на основании полученных данных нельзя сделать однозначного вывода о том, что каталитические свойства смешанных La—Al-оксидов в процессе ОКМ определяются структурными факторами, если под ними понимать фазовый состав, морфологию и размер частиц.

В свете сказанного представляет особый интерес изменение каталитических свойств описываемых образцов во времени в ходе каталитического процесса. Как уже указывалось выше, обработку образцов реакционной смесью «метан—кислород» проводили при 800 °С, а каталитические свойства фиксировали как при этой температуре, так и при 700 °С. Соответствующие данные приведены на рис. 4 и рис. 5.

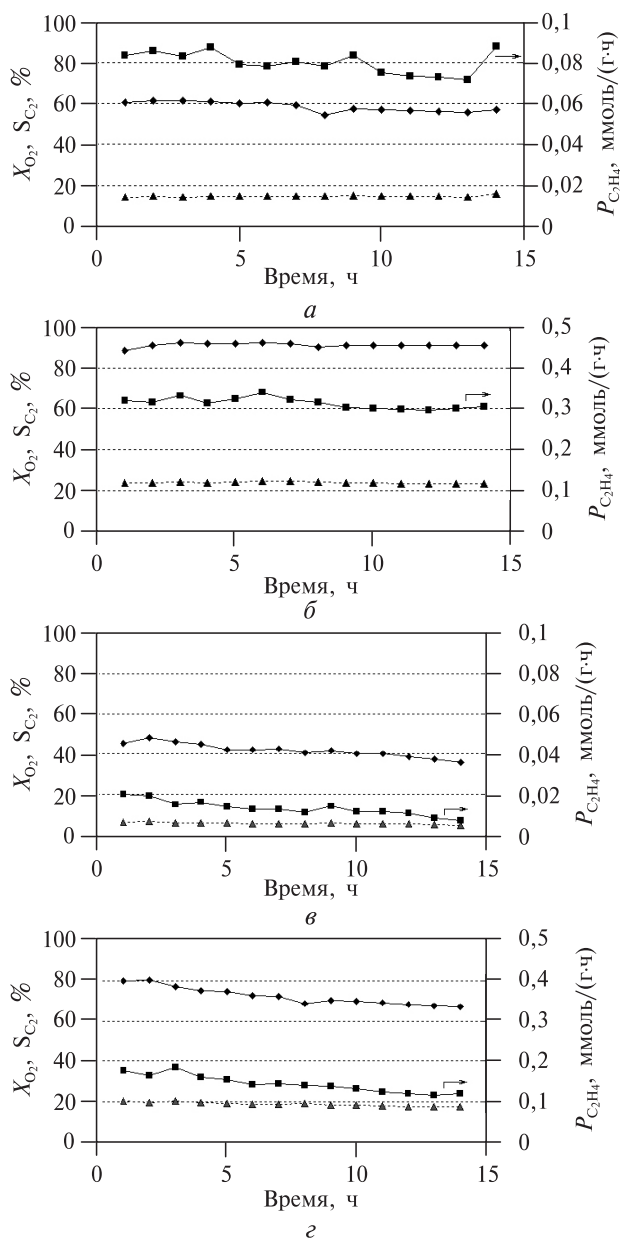
Образцы LaAl\_FP и LaAl\_600WF — наиболее эффективные как катализаторы ОКМ, демонстрируют и более высокую стабильность в ходе процесса. Так, если величина конверсии кислорода при 800 °С заметно снижается в присутствии LaAl\_900WF и LaAl\_T, то в присутствии LaAl\_T относительное снижение меньше, а в присутствии LaAl\_600WF она даже несколько возрастает, как и селективность по C<sub>2</sub>-углеводородам. Этот же образец демонстрирует высокую стабильность каталитических свойств при отборе проб на анализ при 700 °С.

Интересно отметить, что стабильность каталитических свойств образца LaAl\_600WF наблюдается вне зависимости от того, что это единственная из исследуемых в данной работе систем, фазовый состав которой изменяется в ходе каталитического процесса.



**Рис. 4.** Характеристики каталитического процесса ОКМ в присутствии различных смешанных La—Al-оксидных систем в начале и в конце 14-часового испытания при 800 °С

**Структурные особенности смешанных оксидов La—Al  
и стабильность их каталитических свойств в процессе окислительной конденсации метана**



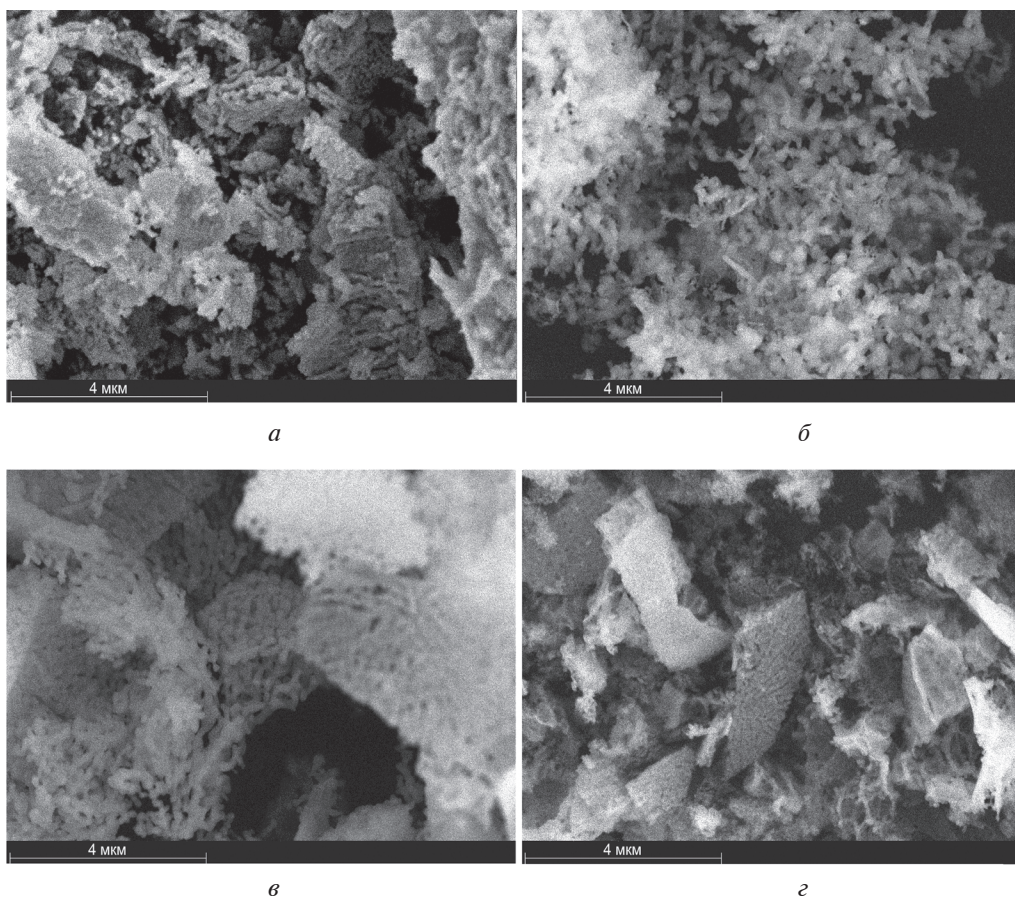
**Рис. 5.** Изменение во времени характеристик каталитического процесса ОКМ в течение 14 ч при 800 °С в присутствии:  
а — LaAl\_FP; б — LaAl\_600WF; в — LaAl\_900WF; г — LaAl\_T; пробу реакционной смеси отбирали при 700 °С

Величина удельной поверхности большинства образцов снижается в ходе каталитического процесса (см. таблицу), что указывает на более интенсивное структурирование алюмината лантана (основной фазы во всех образцах) под действием реакционной смеси, чем при термообработке на воздухе. Только в случае образца LaAl\_900WF величина  $S_{уд}$  возрастает; при этом его активность и производительность по этилену заметно снижаются. Это подтверждает уже

отмеченное ранее [25] отсутствие прямой зависимости каталитических свойств La—Al-оксидных систем от этого параметра.

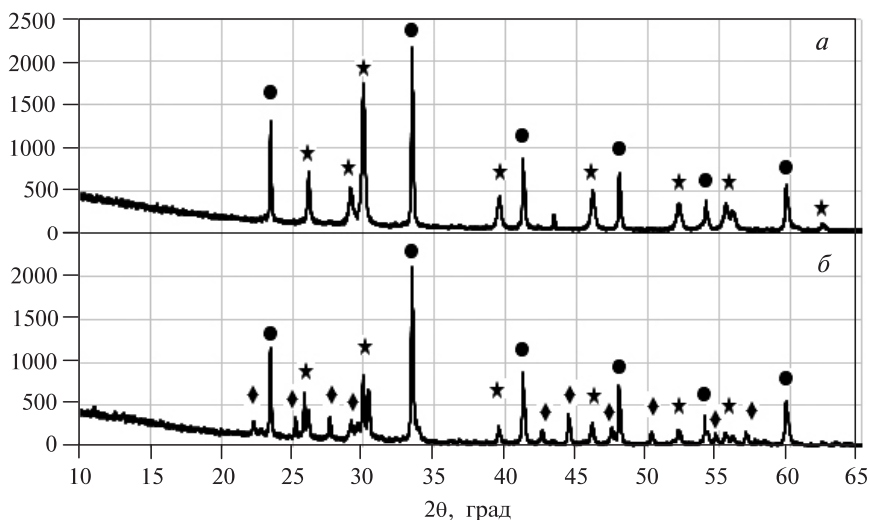
Результаты исследования образцов после воздействия реакционной смеси методом СЭМ показывают отсутствие качественных изменений морфологии образующих их частиц. Исключение составляет образец LaAl\_T (см. рис. 6з). Если после термообработки структурные особенности материала «стенок» пор, образующих его губчатую структуру, не выявлялись (на уровне разрешения использованного микроскопа), то под воздействием реакционной смеси его морфология приближается к наблюдаемой для образца LaAl\_900WF. Это может указывать на то, что основным фактором дальнейшего структурирования алюмината лантана в условиях катализа является высокотемпературное воздействие паров воды, являющейся одним из продуктов окисления метана. При полной конверсии кислорода ее концентрация в реакционной смеси может достигать 30 об. % и даже превышать эту величину при высокой селективности по C<sub>2</sub>-углеводородам.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в ходе каталитического процесса ОКМ происходит дальнейшее упорядочение структуры



**Рис. 6.** СЭМ-микрофотографии:

*а* — LaAl\_FP; *б* — LaAl\_600WF; *в* — LaAl\_900WF; *з* — LaAl\_T после проведения каталитической реакции окисления метана при 800 °С в течение 14 ч



**Рис. 7.** Дифрактограммы образцов — свежеприготовленного (а) и испытанного в процессе ОКМ (б) LaAl\_600WF; символами обозначены рефлексы, относящиеся к фазе: ● — LaAlO<sub>3</sub> (куб.); ★ — La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ◆ — La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

алюмината лантана в тех образцах, в которых эта фаза является основной или единственной. Исключение составляет образец LaAl\_900WF, в котором фаза LaAlO<sub>3</sub> (куб.) формировалась при высокой температуре (900 °С), была максимально стабилизирована обработкой в среде ВФ и дополнительным прогревом при 900 °С. Это, однако, не исключило заметного снижения активности и селективности этого образца в отношении образования C<sub>2</sub>-углеводородов при окислении метана в ходе каталитического процесса.

У образцов, проявляющих устойчивость каталитических свойств, активность не снижается, несмотря на снижение величины удельной поверхности на ~26 и ~9% у LaAl\_FP и LaAl\_600WF, соответственно. В последнем случае помимо снижения величины  $S_{уд}$  наблюдается образование новой фазы — оксикарбоната (или основного карбоната) лантана La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 7).

Ранее на основании данных ИК-спектроскопии было показано [39], что в катализаторе, содержащем исходно оксид лантана, в процессе ОКМ при 650 °С стабилизируется 15% La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (гексагональная фаза). В еще более ранних работах [40, 41] были высказаны предположения о том, что образование этого соединения в ходе каталитического процесса приводит к повышению селективности по целевым продуктам ОКМ. Каких-либо дополнительных аргументов или ясных соображений в пользу такого предположения не существует. Достаточно очевидно, что основной оксид лантана может переходить в карбонат в реакционной среде, содержащей воду и CO<sub>2</sub> — продукты окисления метана. Однако убедительных аргументов в пользу участия этого соединения в процессе ОКМ не представлено. Авторы [39] делают вывод о том, что эта фаза образуется в качестве первичного продукта в ходе гетерогенного глубокого окисления метана, а газообразный CO<sub>2</sub> является продуктом ее разложения при температуре катализа. Они оставляют открытым вопрос о том, участвует ли эта фаза непосредственно в каталитическом процессе, хотя и предполагают, что она может быть интермедиатом при переходе между различными модификациями оксида лантана, имеющими различные

каталитические свойства и, тем самым, стимулировать повышение активности в процессе ОКМ.

В наших экспериментах убедительно показано, что высокие показатели процесса ОКМ (образец LaAl\_FP), а также их стабильность (образец LaAl\_T) в La—Al-оксидных системах могут наблюдаться и в отсутствие фаз оксида и оксикарбоната. При этом отсутствие корреляции каталитических свойств с морфологией, величиной удельной поверхности и, в какой-то степени, с фазовым составом заставляет полагать, что эффективность этих систем в процессе ОКМ связана, в первую очередь, с точечными дефектами кристаллической решетки.

Хорошо известно [42—44], что активными центрами при активации молекулы метана в процессе ОКМ являются окислительные центры, способные отрывать атом водорода с гомолитическим разрывом С—Н-связи и образованием  $\text{CH}_3$ -радикалов. Их дальнейшая рекомбинация приводит к образованию молекулы этана — первичного продукта ОКМ. Одним из типов такого активного кислорода является поверхностный дырочный центр  $[\text{O}^-]$ , который может образовываться в анионной подрешетке оксидов при изоморфном замещении регулярных ионов  $\text{M}^{n+}$  на  $\text{M}^{(n-1)+}$ , например,  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Li}^+$  [6, 42, 43]. К аналогичным последствиям может приводить дефицит положительного заряда в катионной подрешетке, вызванный наличием катионных вакансий. Из общих соображений, способствовать локализации дырки на анионах кислорода и образованию центров  $[\text{O}^-]$  должны высокая устойчивость кристаллической решетки и большая ширина запрещенной зоны (низкая электронно-дырочная проводимость). Оба этих условия должны реализовываться в случае алюмината лантана перовскитной структуры.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если приведенные качественные рассуждения справедливы, то могут быть объяснены некоторые результаты, полученные в данной работе. Так, низкая эффективность образца LaAl\_900WF может быть связана с максимальным совершенством кристаллической структуры и, соответственно, минимальной концентрацией точечных дефектов типа катионных вакансий. В этом случае даже некоторое увеличение удельной поверхности в ходе каталитического процесса не приводит к росту активности. С другой стороны, даже укрупнение частиц в случае других образцов может не приводить к снижению содержания точечных дефектов и, соответственно, к падению активности и селективности.

Еще раз подчеркнем, что приведенные рассуждения могут служить лишь предварительным качественным объяснением полученных результатов. Для их доказательства или опровержения требуется постановка специальных экспериментов, которые позволили бы оценить тип и число активных центров в различных образцах, и/или работа с системами, в которых специально формируются центры определенного типа.

## БЛАГОДАРНОСТИ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский А.Я. Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988, 303 с.
2. Patent No 4205194 USA, 1980.
3. Fang T., Yeh C. // J. Catal. 1981. Vol. 69. No 2. P. 227.
4. Keller G.E., Bhasin M.M. // J. Catal. 1982. Vol. 73. No. 1. P. 9.
5. Hinsen W., Bytyn W., Baerns M. // 8th Intern. Congress on Catalysis proceedings. Berlin (West): Verlag Chemie, 1984. Vol. 3. P. 581.
6. Ito T., Lunsford J. H. // Nature. 1985. Vol. 314. No 6013. P. 721.
7. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. // J. Molec. Catal. (China). 1992. Vol. 6. P. 255.
8. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. // J. Molec. Catal. (China). 1992. Vol.6. P. 427.
9. Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I.E. // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9. No 7. P. 5912.
10. Liu H., Wang X., Yang D., Gao R., Zh. Wang, J. Yang // J. Natural Gas Chemistry. 2008. Vol. 17. P. 59.
11. Uzunoglu C., Leba A., Yildirim R. // Appl. Catalysis A: General. 2017. Vol. 547. P. 22.
12. Matras D., Vamvakeros A., Jacques S., Grosjean N., Rollins B., Poulston S., Stenning G.B.G., Godini H., Drnec J., Cernik R.J., Beale A.M. // Faraday Discuss. 2021. Vol. 229. P. 176.
13. Pak S., Qiu P., Lunsford J.H. // J. Catalysis. 1988. Vol. 179. P. 222.
14. Aseem A., Jeba G.G., Conato M.T., Rimer J.D., Harold M.P. // Chem. Engin. J. 2018. Vol. 331. P. 132.
15. Chua Y.Th., Mohamed A.R., Bhatia S. // Appl. Catalysis A: General. 2008. Vol. 343. P. 142.
16. Choudhary V.R., Rajput A.M., Akolekar D.B., Seleznev V.A. // Appl. Catalysis. 1990. Vol. 62. P. 171.
17. Elkins T.W., Neumann B., Baumer M., Hagelin-Weaver H.E. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P.1972.
18. Assirey E.A.R. // Saudi Pharmaceutical J. 2019. Vol. 27. P. 817.
19. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. // Appl. Catalysis A: General. 2014. Vol. 485. P. 10.
20. Иванова Ю.А., Петров П.В., Решетников С.И., Исупова Л.А. // Вестник Томского гос. ун-та. Химия. 2017. № 8. С. 38.
21. Wang Y., Yang X., Hou Ch., Yin F., Wang G., Zhu X., Jiang G., Li Ch. // ChemCatChem. Vol. 13. No 19. P. 4182.
21. Imai H., Tagawa T., Kamide N. // J. Catal. 1987. Vol. 106. P. 394.
22. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.
24. Sim Y., Yo J., Ha J.-M., Jung C.J. // J. of Energy Chemistry. 2019. Vol. 351. P. 8.
25. Васютин П.Р., Синёв М.Ю., Ивакин Ю.Д., Гордиенко Ю.А., Лагунова Е.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2023. Т. 18. № 2. С. 87. DOI: 10.34984/SCFTP.2023.18.2.006
26. Shigapov. A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer Jr.H.K. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 210. P. 287.
27. Shigapov A.N., Jen H.-W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. Vol. 130. P. 1373.
28. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Chernyak S.A., Levanov A.V., Strokovva N.E., Lunin V.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. Vol. 90. P. 2157.
29. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Strokovva N.E., Chernyak S.A., Lunin V.V. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 51359.
30. Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Ya., Lunin V.V. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 485. P. 432.
31. Kaplin Yu I., Lokteva E.S., Golubina E.V., Lunin V.V. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 4242.
32. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Zhilyaev K.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya. // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. P. 86.
33. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Maslakov K.I., Isaikina O.Ya., Golubina E.V. // Catalysts. 2022. Vol. 12. P. 1575.
34. Golubina E.V., Kaplin I.Yu., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I. // Molecules. 2022. Vol. 27. P. 6095.
35. Kaplin. I.Yu., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya., Maksimov S.V., Golubina E.V. // Appl. Surf. Sci. 2022. Vol. 594. P. 153473.
36. Sinev M.Yu., Ponomareva E.A., Sinev I.M., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P. // Catal. Today. 2019. Vol. 333. P. 36.

37. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синёв М.Ю., Рогов В.А., Садыков В.А. // Журн. Физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 386.
38. Лагунова Е.А., Ивакин Ю.Д., Синёв М.Ю., Шашкин Д.П., Фаттахова, З.Т., Гордиенко Ю.А. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. Т. 14. № 4. С. 49.
39. Le Van T., Che M., Tatibouët J.M., Kermarec M. // J. Catalysis. 1993. Vol. 142. P. 18.
40. Le Van T., Che M., Kermarec M., Louis C., Tatibouët J.M. // J. Catalysis. 1990. Vol. 6. P. 395.
41. Taylor R.P., Schrader G.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. Vol. 30. P. 1016.
42. Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J.H. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 58.
43. Driscoll D.J., Lunsford J.H. // J. Phys. Chem. 1985. Vol. 89. P. 4415.
44. Ломоносов В.И., Синёв М.Ю. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 652.

### STRUCTURAL FEATURES OF MIXED La—Al-OXIDES AND STABILITY OF 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. Sinev** — 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)

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

**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

The catalytic properties in the oxidative coupling of methane (OCM) and the structural features of a series of mixed lanthanum-aluminum oxides with a constant atomic ratio La:Al = 1:1 were studied. The samples were prepared from precursors containing La and Al nitrates and organic component — filter paper or starch. After drying and burning the organic component, the samples were subjected to additional heat treatment and exposure to water fluid (WF) with a density of 0.2 g cm<sup>-3</sup> at 415 °C. After calcination at 900 °C, all the samples contain a phase of lanthanum aluminate LaAlO<sub>3</sub> with a cubic perovskite structure. Varying the type of organic component, as well as the sequence of procedures and processing conditions leads to the production of samples with different morphologies and catalytic properties. The minimum activity, selectivity for OCM products and stability over time is demonstrated by the sample obtained under conditions conducive to the formation of the most ordered structure — successively calcined at 900 °C, treated in a WF medium and re-calcined at 900 °C. The most efficient and stable turned out to be the sample whose crystal structure was formed mainly in the WF medium. It was noted that there is no correlation between the morphology of particles and the specific surface area of the samples, on the one hand, and their catalytic properties, on the other. It was assumed that the catalytic properties are determined by the type and number of point defects in the crystal structure — primarily cation vacancies and, as a consequence, hole centers of the [O<sup>-</sup>] type in the anion sublattice.

**Key words:** mixed La—Al-oxides, lanthanum aluminate, lanthanum oxide, structure, water fluid, catalysts, stability, oxidative coupling of methane.

## ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out at the expense of the grant of the Russian Science Foundation No. 23-13-00360, <https://rscf.ru/project/23-13-00360/>.

## REFERENCES

1. Rozovskii A.Ya. Catalyst and Reaction Medium Moscow. Nauka, 1988. 303 p. (in Russ.).
2. Patent No 4205194 USA, 1980.
3. Fang T., Yeh C. // J. Catal. 1981. Vol. 69. No 2. P. 227.
4. Keller G.E., Bhasin M.M. // J. Catal. 1982. Vol. 73. No. 1. P. 9.
5. Hinsen W., Bytyn W., Baerns M. // 8th Intern. Congress on Catalysis proceedings. Berlin (West): Verlag Chemie, 1984. Vol. 3. P. 581.
6. Ito T., Lunsford J. H. // Nature. 1985. Vol. 314. No 6013. P. 721.
7. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. // J. Molec. Catal. (China). 1992. Vol. 6. P. 255.
8. Fang X.P., Li S.B., Lin J.Z., Chu Y.L. // J. Molec. Catal. (China). 1992. Vol.6. P. 427.
9. Kiani D., Sourav S., Baltrusaitis J., Wachs I.E. // ACS Catalysis. 2019. Vol. 9. No 7. P. 5912.
10. Liu H., Wang X., Yang D., Gao R., Zh. Wang, J. Yang // J. Natural Gas Chemistry. 2008. Vol. 17. P. 59.
11. Uzunoglu C., Leba A., Yildirim R. // Appl. Catalysis A: General. 2017. Vol. 547. P. 22.
12. Matras D., Vamvakeros A., Jacques S., Grosjean N., Rollins B., Poulston S., Stenning G.B.G., Godini H., Drnec J., Cernik R.J., Beale A.M. // Faraday Discuss. 2021. Vol. 229. P. 176.
13. Pak S., Qiu P., Lunsford J.H. // J. Catalysis. 1988. Vol. 179. P. 222.
14. Aseem A., Jeba G.G., Conato M.T., Rimer J.D., Harold M.P. // Chem. Engin. J. 2018. Vol. 331. P. 132.
15. Chua Y.Th., Mohamed A.R., Bhatia S. // Appl. Catalysis A: General. 2008. Vol. 343. P. 142.
16. Choudhary V.R., Rajput A.M., Akolekar D.B., Seleznev V.A. // Appl. Catalysis. 1990. Vol. 62. P. 171.
17. Elkins T.W., Neumann B., Baumer M., Hagelin-Weaver H.E. // ACS Catalysis. 2014. V. 4. P.1972.
18. Assirey E.A.R. // Saudi Pharmaceutical J. 2019. Vol. 27. P. 817.
19. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. // Appl. Catalysis A: General. 2014. Vol. 485. P. 10.
20. Ivaniyova Yu.A., Petrov R.V., Reshetnikov S.I., Isupova L.A. // Tomsk State University J. of Chemistry. 2017. № 8. P. 38.
21. Wang Y., Yang X., Hou Ch., Yin F., Wang G., Zhu X., Jiang G., Li Ch. // ChemCatChem. Vol. 13. No 19. P. 4182.
21. Imai H., Tagawa T., Kamide N. // J. Catal. 1987. Vol. 106. P. 394.
22. Spinicci R., Marini P., De Rossi S., Faticanti M., Porta P. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2001. Vol. 176. P. 253.
24. Sim Y., Yo J., Ha J.-M., Jung C.J. // J. of Energy Chemistry. 2019. Vol. 351. P. 8.
25. Vasyutin P.R., Sinev M.Yu., Ivakin Yu.D., Gordienko Yu.A., Lagunova E.A. // Sverkhkriticheckie Flyuidy: Teoriya i Praktika.2023. Vol. 18. No 2. P. 87 (in Russ.). DOI: 10.34984/SCFTP. 2023.18.2.006
26. Shigapov A.N., Graham G.W., McCabe R.W., Plummer Jr.H.K. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 210. P. 287.
27. Shigapov A.N., Jen H.-W., Graham G.W., Chun W., McCabe R.W. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2000. Vol. 130. P. 1373.
28. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Chernyak S.A., Levanov A.V., Strokovva N.E., Lunin V.V. // Russian J. Physic. Chemistry A. 2016. Vol. 90. P. 2157.
29. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Golubina E.V., Maslakov K.I., Strokovva N.E., Chernyak S.A., Lunin V.V. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 51359.
30. Shishova V.V., Maslakov K.I., Fionov A.V., Isaikina O.Ya., Lunin V.V. // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 485. P. 432.
31. Kaplin Yu I., Lokteva E.S., Golubina E.V., Lunin V.V. // Molecules. 2020. Vol. 25. P. 4242.
32. Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Zhilyaev K.A., Golubina E.V., Maslakov K.I., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya. // Topics in Catalysis. 2020. Vol. 63. P. 86.

33. *Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Tikhonov A.V., Maslakov K.I., Isaikina O.Ya., Golubina E.V.* // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. P. 1575.
  34. *Golubina E.V., Kaplin I.Yu., Gorodnova A.V., Lokteva E.S., Isaikina O.Ya., Maslakov K.I.* // *Molecules*. 2022. Vol. 27. P. 6095.
  35. *Kaplin I.Yu., Lokteva E.S., Maslakov K.I., Tikhonov A.V., Kharlanov A.N., Fionov A.V., Kamaev A.O., Isaikina O.Ya., Maksimov S.V., Golubina E.V.* // *Appl. Surf. Sci.* 2022. Vol. 594. P. 153473.
  36. *Sinev M.Yu., Ponomareva E.A., Sinev I.M., Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A., Fattakhova Z.T., Shashkin D.P.* // *Catal. Today*. 2019. Vol. 333. P. 36.
  37. *Lomonosov V.I., Gordienko Yu.A., Sinev M.Yu., Rogov V.A., Sadykov V.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A*. Vol. 92. No 3. P. 430.
  38. *Lagunova E.A., Ivakin Yu.D., Sinev M.Yu., Shashkin D.P., Fattakhova Z.T., Gordienko Yu.A.* // *J. Phys. Chem. B*. 2020. Vol. 14. P. 1163.
  39. *Le Van T., Che M., Tatibouët J.M., Kermarec M.* // *J. Catalysis*. 1993. Vol. 142. P. 18.
  40. *Le Van T., Che M., Kermarec M., Louis C., Tatibouët J.M.* // *J. Catalysis*. 1990. Vol. 6. P. 395.
  41. *Taylor R.P., Schrader G.L.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991. Vol. 30. P. 1016.
  42. *Driscoll D.J., Martir W., Wang J.-X., Lunsford J.H.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1985. Vol. 107. P. 58.
  43. *Driscoll D.J., Lunsford J.H.* // *J. Phys. Chem.* 1985. Vol. 89. P. 4415.
  44. *Lomonosov V.I., Sinev M.Yu.* // *Kinet. Catal.* 2016. Vol. 57. P. 647.
- 
-