

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА
НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МЕДИ

Յ. Փ. ՏԱԱԿՅԱՆ, Բ. Բ. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՐԱԴՅԱՆ և Թ. Ա. ԳԱՐԻԲՅԱՆ

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 VII 1997

Изучено глубокое окисление воздухом CH_4 , C_2H_6 , CH_3OH и их смесей, а также C_3H_6 и CO на оксиде меди, Cu -клиноптилолитовых катализаторах с разным содержанием меди (0,16 — 8,5вес.%) и на сверхпроводящих материалах: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и печной керамической технологией (ПКТ).

Изученные катализаторы в глубоком превращении C_1 - C_4 углеводородов, CH_3OH и CO при $T=573\text{K}$ можно расположить в следующий ряд по каталитической активности (КА): 6,3 вес.% Cu -клиноптилолит > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /СВС/ > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /ПКТ/ > $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ /СВС/.

Рис. 1, табл. 2, библиографических ссылок 18.

Одним из наиболее надежных и перспективных методов дезактивации промышленных выбросов в атмосферу является каталитический. Реакции глубокого окисления органических соединений практически необратимы, что позволяет полностью превратить токсичные органические вещества в безвредные продукты — CO_2 и H_2O . Особенно широко в этих целях используются оксидные каталитические системы (из-за дешевизны и стойкости к ядам), в том числе и катализаторы на основе окси-

да меди. Ранее нами было изучено глубокое окисление CH_3OH воздухом на SiO_2 и Cu/SiO_2 [1], а также на Al_2O_3 [2]. Установлено, что удельная поверхность и пористость носителя определяют направление процесса. Большую роль в глубоком окислении играют кислотность и Me-O связь оксидных систем [3].

Природные цеолиты, в частности клиноптилолиты, представляют собой минералы с типичной формулой $\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca}/\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ меняется в клиноптилолитах от 6,5 до 10,5 и определяет ионнообменную емкость. В состав клиноптилолитов входят, кроме Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} . От природы катионов, входящих в состав клиноптилолита, зависят его термо- и каталитические свойства. Алюмокремнекислый каркас клиноптилолита сохраняет свою устойчивость при вхождении во внутрикристаллическую полость различных катионов [4]. Поэтому введение катионов меди в клиноптилолит Ноемберянского месторождения (дешевого природного сырья) и изучение каталитических свойств модифицированного таким образом минерала в глубоком окислении C_1 - C_3 углеводородов, CO и CH_3OH представляло большой научный и практический интерес.

Синтезированные на основе CuO сложные оксидные системы $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, обладающие высокотемпературными сверхпроводящими (ВТСП) свойствами, в настоящее время используются в качестве катализаторов парциального [5] и глубокого превращения углеводородов и CO [6]. В работе [7] была изучена термостимулированная десорбция (ТСД) кислорода в керамических образцах, приготовленных различными методами. Установлены три максимума (~550, ~690 и ~920К), соответствующие различным стадиям процесса на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном методом СВС. В $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном ПКТ, имеется один отчетливый максимум при $T \sim 793\text{K}$. Наличие нескольких стадий десорбции кислорода связывается с разными формами существования атомов кислорода в структуре керамики.

Исходя из вышесказанного представлялось интересным исследовать КА ВТСП материалов, приготовленных разными методами в глубоком окислении C_1 - C_4 углеводородов, CH_3OH и CO , и сравнить ее с КА CuO и Cu -клиноптилолитовых катализаторов. Изучение каталитических свойств указанных ВТСП

материалов, в свою очередь, может дать дополнительную информацию о структурных особенностях, стабильности и механизме их деградации.

Экспериментальная часть

На проточной каталитической установке в цилиндрическом реакторе, $d=1,5$ см, при атмосферном давлении изучалось глубокое окисление воздухом 1,5об.% CH_3OH ; 2об.% CH_4 ; 2об.% C_2H_6 , а также смесей, содержащих 1,5об.% $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{об.}\% \text{CH}_4$ и 1,5об.% $\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{об.}\% \text{C}_2\text{H}_6$. Скорость потока сохранялась постоянной и равной $480 \text{ см}^3/\text{мин}$. Объем катализаторов — $0,5 \text{ см}^3$. Окисление C_3H_6 и CO изучалось при атмосферном давлении в U-образном реакторе, $d=1,2$ см, $l=5$ см. Объем катализатора — $0,35 \text{ см}^3$. Смесей содержали $\text{CO}:\text{O}_2:\text{N}_2=1:5:4$ и $\text{C}_3\text{H}_6:\text{O}_2:\text{N}_2=1:6:17,5$. Скорость потока $11 \text{ см}^3/\text{мин}$. Интервал температур составлял 420-720К.

Исследования проводились на медьсодержащих катализаторах CuO и Cu^{2+} /клиноптилолит с разными весовыми процентами меди (0,16; 4,8; 6,3; 8,5); на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных СВС [8] и ПКТ методами, а также на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$.

Cu^{2+} /клиноптилолит различного состава получали нанесением соответствующих количеств меди Ноемберянского месторождения Армении. Катализатор $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ — K_1 с $T_c=91\text{K}$ был получен в ИСМАН методом СВС [8]. Образцы K_2 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с $T_c=89\text{K}$ и K_3 — $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ синтезировались ПКТ и отжигались в воздухе: K_2 — 48 ч и при $T=1173\text{K}$; K_3 — 5 ч при 1123К.

Исходные реагенты и конечные продукты реакции анализировались хроматографически [9]. За изменением состояния катализаторов следили методом ЭПР. Регистрация спектров ЭПР образцов проводилась при температурах 77 и 298 с помощью спектрометра "Varian E-104A", работающего на частоте 9,3 ГГц с частотой модуляции 100 кГц. Для измерения использовались одинаковые навески образцов, которые помещались в кварцевую ампулу, установленную строго в центре резонатора ЭПР-спектрометра. Регистрация спектров ЭПР ВТСП-материалов проводилась при давлении кислорода над образцами в 200 мм рт.ст. и СВЧ-мощности 2 мВт [10].

Результаты и их обсуждение

Предварительными опытами было показано, что пекаталитическое окисление CO , C_3H_6 и CH_3OH в реакторе, полностью заполненном кварцевой насадкой, в исследуемых соотношениях смеси при указанной скорости потока начинается при температурах выше 573К для CO , C_3H_6 и 773К для CH_3OH . Метан и этан окисляются в этих условиях при температуре выше 850К.

а) Каталитическое окисление воздухом метанола, метана и этана, а также метан- и этан-метанольных смесей

В первой серии экспериментов было изучено окисление 1,5об.% CH_3OH воздухом на CuO и медьсодержащих клиноптилолитах с разным весовым процентом меди. Исследовалась также возможность использования $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ПКТ) и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ в качестве катализаторов этого процесса.

В табл.1 сведены данные, полученные в ходе этих исследований. Как видно, 6,3% Cu -клиноптилолит проявляет самую высокую активность, на нем конверсия CH_3OH в CO_2 100%. Катализатор сохраняет свою КА во времени. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученный методом СВС, также является активным и стабильным катализатором окисления CH_3OH . Конверсия последнего в CO_2 на нем более чем в 2 раза выше, чем на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, приготовленном ПКТ.

Таблица 1

Изменение конверсии и состава продуктов окисления CH_3OH при атмосферном давлении, $T=573\text{K}$, $W_{\text{потока}}=480 \text{ см}^3/\text{мин}$, состав смеси 1,5об.% CH_3OH в воздухе

Катализатор	CO_2 , об.%	Конверсия CH_3OH в CO_2 , %
CuO	1,05	70
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /СВС/ - K_1	1,12	75
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ /ПКТ/ - K_2	0,4	30
$\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ - K_3	1,02	68
6,3% Cu - клиноптилолит	1,48	100
0,16% Cu - клиноптилолит		34
4,8% Cu - клиноптилолит		67
8,5% Cu - клиноптилолит		75

Окисление метанола на CuO начинается уже с 450K , а при 573K конверсия его достигает 70%, селективность в CO_2 — 100%. Однако после шести часов работы активность катализатора резко падает.

Известно, что одной из основных причин дезактивации катализаторов в ходе превращения органических соединений является образование и накопление продуктов уплотнения. В ходе окисления CH_3OH на CuO наблюдалось нарушение материального баланса по углероду, а при отжиге катализатора в воздухе хроматографический анализ показал наличие CO_2 в продуктах.

Нами были проведены исследования по реокислению дезактивированного CuO смесью воздуха и паров пероксида водорода ($<0,1$ об.%) при 600K в течение 2 ч. После такой обработки катализатора температура начала реакции снижалась на 20° . Сильно росла конверсия метанола в CO_2 ($600 - 96\%$) в первые 5 мин, но уменьшаясь со временем, она даже через 6 ч оставалась равной 80%, что выше, чем в первые минуты работы CuO , не обработанного смесью воздух- H_2O_2 . Отжиг дезактивированного CuO при 600K в воздухе не дает такого эффекта.

Подача смеси воздух- H_2O_2 в течение 5 мин после каждого часа подачи смеси метанол-воздух позволила поддерживать CuO в активном состоянии, с конверсией метанола в CO_2 93% в течение длительного времени (>24 ч) и воспроизводить результаты после остановки работы. Таким образом, периодическая подача воздуха с пероксидом водорода позволяет удалять образовавшиеся в ходе взаимодействия реагент-воздушной смеси продукты уплотнения, открывая активные центры катализатора и, возможно, создавая новые, за счет распада H_2O_2 на поверхности оксидов с образованием радикалов [11].

После того, как были найдены самый активный катализатор — 6,3% Cu -клиноптилолит и наилучшие условия эксперимента ($T=573\text{K}$, поток $480 \text{ см}^3/\text{мин}$), было проведено окисление воздухом при атмосферном давлении 2 об.% CH_4 ; 2 об.% C_2H_6 и смесей 2 об.% CH_4 + 1,5 об.% CH_3OH и 2 об.% C_2H_6 + 1,5 об.% CH_3OH . Данные сведены в табл.2, из которой видно, что наличие метанола в смеси с метаном и этаном увеличивает конверсию последних в CO_2 , конверсия CH_3OH при этом не меняется (99%). Повышение температуры окисления CH_4 на 20° приводит к уменьшению в продуктах CO_2 и образованию других кислородсодержащих продуктов.

Таблица 2

Конверсия в CO_2 метанола, этана и метан- и этан-метанольных смесей при окислении воздухом при атмосферном давлении, $T=573\text{K}$, $W_{\text{потока}}=480 \text{ см}^3/\text{мин}$, катализатор 6,3 вес.%
Cu - клиноптилолит

Смесь	Конверсия, %		
	CH_3OH	C_2H_6	C_2H_4
1,5 об.% CH_3OH + воздух	99		
2 об.% C_2H_6 + воздух		60	
2 об.% C_2H_4 + воздух			75
1,5 об.% CH_3OH + 2 об.% C_2H_6 + воздух	99	70	
1,5 об.% CH_3OH + 2 об.% C_2H_4 + воздух	99		90

б) Каталитическое окисление C_3H_6

При 573K реакция осуществлялась только на $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС) — K_1 , 6,3% Cu-клиноптилолите, CuO и $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Единственные продукты — CO_2 и H_2O . Конверсия пропилена на этих катализаторах 78, 81, 6, 10%, соответственно. На остальных изученных катализаторах — K_2 — $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ и K_3 — $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$, приготовленных ПКТ при 573K, превращения пропилена не обнаружено.

Повышение температуры до 623K приводит к резкому увеличению конверсии пропилена на CuO — с 6 до 85%. На K_1 и Cu-клиноптилолите конверсия пропилена в CO_2 достигает 100%. При 773K — 100% конверсия пропилена в CO_2 наблюдается и на CuO , а на $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ она увеличивается до 35%. На K_2 и K_3 при 773K конверсия пропилена остается низкой — 2 и 12%, соответственно.

Сравнение данных, полученных по окислению C_3H_6 на K_1 и K_2 при разных температурах, с данными [6] по окислению C_3H_8 -1 в тех же условиях показывает, что если при 570K бутен окисляется на K_1 более эффективно, чем C_3H_6 , то при 620K они конвертируют в CO_2 одинаково (100%). На K_2 конверсия бутена и в этих условиях остается ~2-3%.

Методом ЭПР измерялась относительная интенсивность НПС ($J_{\text{НПС}}$) исходных образцов, которая располагалась в следующий ряд: $\text{K}_1 > \text{K}_3 > \text{K}_2$. Сигнал ЭПР ионов Cu^{2+} в аксиаль-

ном окружении с параметрами $g_{\parallel} = 2,22 \pm 0,01$ и $g_{\perp} = 2,08 \pm 0,01$ и шириной линии $\Delta H = 150$ Гаусс вблизи 3200 Гаусс наблюдался лишь в образце K_2 , полученном ПКТ (рис.а). Параметры этого сигнала совпадают с параметрами, отнесенными к примесной фазе $YBaCuO_5$ [12,13].

Измерения $J_{НПС}$ и $J_{Cu^{2+}}$, коррелирующих с СП свойствами ВТСП материалов [10,14], на всех образцах до и после реакции окисления C_3H_6 показали, что K_1 и K_2 деградируют — теряют СП свойства. Это выражается в исчезновении НПС и появлении на K_1 ЭПР сигнала ионов Cu^{2+} (рис.в). Образец K_2 с самого начала (до реакции) имел Cu^{2+} ионы, отнесенные к примесной фазе Y_2BaCu_5 [12,13] (рис.а). В ходе реакции окисления C_3H_6 на K_2 количество ионов Cu^{2+} увеличивается ($J_{Cu^{2+}}$ выросла в 2 раза).

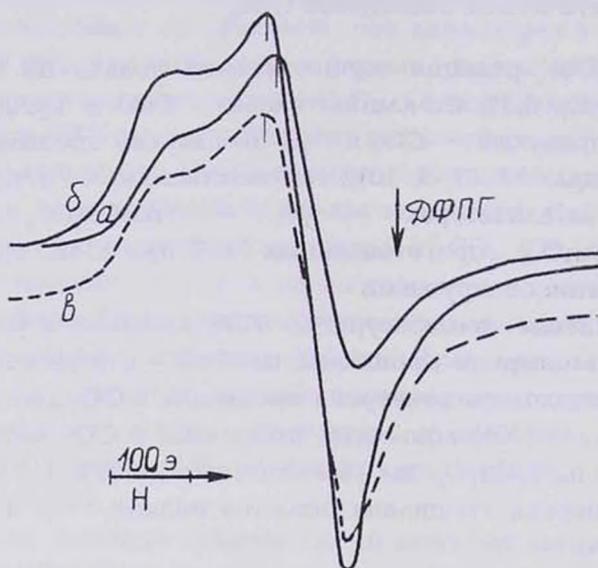


Рис. Спектры ЭПР ионов Cu^{2+} образцов $YBaCu_3O_{7-x}$ до и после реакции окисления C_3H_6 : а) исходный образец K_2 , б,в) K_2 и K_1 после реакции окисления C_3H_6 .

g -Фактор ЭПР сигнала ионов Cu^{2+} на K_1 и K_2 после реакции одинаковый, но несколько отличается от g -фактора ионов Cu^{2+} на K_2 до реакции.

Увеличение количества ионов Cu^{2+} и изменение g -фактора можно объяснить влиянием исходных реагентов — C_3H_6 , O_2 и

конечных продуктов реакции: воды [15], CO , CO_2 [16,17]. Потеря СП свойств K_1 , приготовленного СВС, не снижает его КА, в то время как K_3 , сохраняющий в ходе реакции окисления C_3H_6 свои СП свойства (J_{HPC} и $J_{\text{Cu}^{2+}} = \text{const}$), проявляет низкую КА. Последнее имело место и при окислении C_4H_8 -1 на этих катализаторах [6].

в) Каталитическое окисление CO

В следующей серии экспериментов исследовалась относительная активность катализаторов при окислении монооксида углерода. Самым активным катализатором окисления CO является и в этом случае 6,3% Cu -клиноптилолит (410К — 100% конверсия). На втором месте по активности стоит CuO . Конверсия CO на нем достигает 99% при 458К. Однако катализатор быстро теряет свою активность, чего не наблюдается при окислении CO на K_1 . Конверсия CO на приготовленном методом СВС катализаторе K_1 , хотя и достигает 100% при более высокой температуре (573К), но остается неизменной в течение длительного времени. Попеременная подача $\text{CO} + \text{воздух}$ и $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO} + \text{воздух}$ приводит к активации CuO . Конверсия в CO_2 сохраняется 99% во времени.

В работе [17] было показано, что в образцах K_1 и K_2 происходит снятие слабосвязанного кислорода (в K_1 — частичное, а в случае K_2 — полное), что приводит к уменьшению количества сверхпроводящей фазы образцов. В случае $\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ изменения свойств керамики не происходит, однако этот материал не является селективным катализатором. Активность катализаторов в этом процессе изменяется так же, как и в случае окисления пропилена в следующем ряду: 6,3% Cu -клинопт. > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (СВС) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ПКП) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$.

Из полученных данных следует, что среди изученных катализаторов наиболее эффективным является дешевый катализатор Cu -клиноптилолит, на котором с высокой конверсией и селективностью осуществляется глубокое окисление C_1 - C_3 углеводородов, CO и CH_3OH . В работе [18] показана зависимость КА окислов от энергии связи кислорода на поверхности. Известно, что энергия связи металл-кислород в оксиде меди

невелика, что и определяет малую термическую устойчивость его кислородных соединений.

Прохождение через тах зависимости КА от количества введенной в клиноптилолит добавки меди (табл.2, тах при 6,3 вес.%), имеющее место при окислении CH_3OH воздухом (а также, скорее всего, и при окислении других органических соединений), можно объяснить одновременно и противоположно действующими факторами: снижением энергии связи кислорода и усилением тормозящего действия CO_2 и H_2O — основных продуктов окисления CH_3OH .

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, полученный методом СВС, в отличие от K_2 и K_3 , полученных ПКТ, также является активным катализатором этих процессов. Температура, при которой K_1 проявляет максимальную активность в глубоком окислении CO , C_3H_6 , так же, как и C_4H_8-1 [6], в отличие от K_2 и K_3 , совпадает с температурой максимальной десорбции слабосвязанного кислорода [7], что является спецификой K_1 и определяет его КА.

Найдены условия, позволяющие держать катализатор CuO в активном состоянии во времени — попеременная подача смеси реагент — воздух, воздух — пероксид водорода.

Авторы выражают благодарность Международному научному фонду Дж.Сороса (Грант RYJ000) и Американскому университету Армении за финансовую поддержку работы.

ՄԻ ՇԱՐՔ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՄԻՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ Ե ԱԾԽԱԾՆԻ ՄՈՆԻՏՈՐՄԵՆԿԻ ԽՈՐՐԸ ՕՔՍԻԴԱՅՈՒՄԸ ՊՂՆՉԻ ՕՔՍԻԴԻ ՀԻՍԱՆ ՎՐԱ ՍՏԵՂԾՎԱԾ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՎՐԱ

Է. Ֆ. ՍԱՀԱԿՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ա. Ա. ՄՈՒՐԵՂՅԱՆ և Թ. Ա. ՂԱՐԻՔՅԱՆ

Ուսումնասիրված է մեթանի, էթանի, մեթանոլի և դրանց խառնուրդների, ինչպես նաև պրոպիլենի և CO -ի խորը օքսիդացումը օդով, տարբեր քանակությամբ պղինձ ($0,16-0,54\text{շ.}\%$) պարունակող Cu - կլինոպտիլոլիտային կատալիզատորների և գերհաղորդիչ նյութերի ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ և $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$) վրա պատրաստված բարձր ջերմաստիճանային ինքնատարածման սինթեզի (ՔԻՍ) և վառարանային (ՎԵ) եղանակով:

Հաստատված է, որ 300°C ջերմաստիճանում CH_4 -ի, C_3H_6 -ի և CH_3OH -ի խորը օքսիդացման ռեակցիաների համար կատալիզատորները ըստ իրենց կատալիտիկ ակտիվության կարելի է ներկայացնել հետևյալ շարքով՝ $6,34\text{շ.}\%$ Cu -կլինոպտիլոլիտ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ՔԻՍ) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (ՎԵ) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (ՔԻՍ).

DEEP OXIDATION OF CERTAIN ORGANIC COMPOUNDS AND CO BASED CuO CATALYSTS

E. F. SAAKYAN, R. R. GRIRORYAN, A. A. MURADYAN and T. A. GHARIBYAN

Deep oxidation of CH_4 , C_3H_6 and CO by air on the CuO, Cu-clinoptilolite, containing various quantity of copper (0,16-8,5 weight %), and on the complex oxide systems: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ prepared by the self-propagating high temperature synthesis (SHS) and by furnace method (FM) has been investigated. It has been established that 6,3%Cu-clinoptilolite and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (SHS) are effective catalysts for these processes. These catalysts preserve their catalytic activity (CA) for a long period of time. CH_3OH oxidation on CuO begins at 180°C and at 300°C conversion reaches 70%, selectivity-100%. However, after six hours conversion decreases down to 40%. Introduction of mixtures of reagent-air or air- H_2O_2 (<0,1 vol.%) allows to increase conversion up to 93%, and to keep CuO in stable state. Investigation of catalytic properties of the HTSC-materials has allowed to receive supplementary information about structure peculiarities, stability and the mechanism of degradation.

The catalysts for deep oxidation of CH_4 , C_3H_6 , Co and CH_3OH 300°C by their CA form the sequence: 6,3% Cu-clinoptilolite > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (SHS) > CuO > $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ > $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (FM) > $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{Bi}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (SHS).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Симонова Л.Г. // Кинетика и катализ, 1991, т.32, с.902.
- [2] Григорян Р.Р., Гарибян Т.А. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №1, с.3.
- [3] Мурадян А.А., Гарибян Т.А. // Хим. физика, 1990, т.9, №5, с.635.
- [4] Хачатурян К.К. Сорбционные и разделительные свойства клиноптилолитовых пород различных месторождений. Дисс. на соиск. уч.ст.к.х.н., Тбилиси, 1987, 203с.
- [5] Lee I. K.J.S. NG. // Catal. lett., 1989, №2, p.403.
- [6] Мурадян А.А., Манукян Н.С., Газарян К.Г., Саакян Э.Ф., Гарибян Т.А., // Кинетика и катализ, 1994, т.35, №6, с.899.
- [7] Мержанов А.Г., Баринов Ю.Н., Боровинская И.П. // ОФХТ, 1990, т.3, №6, с.1111.
- [8] Мержанов А.Г., Боровинская И.П. // ДАН СССР, 1990, т.311, №1, с.96.
- [9] Мурадян А.А., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. // Хим. физика, 1991, т.10, №10, с.1326.
- [10] Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Газарян К.Г., Арутюнян М.Г. // СФХТ, 1991, т.4, №9, с.1761.
- [11] Арутюнян А.Ж., Газарян К.Г., Гарибян Т.А., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т.29, №4, с.880.
- [12] Yu S.T., Hwong J.G., Tsai C-C., Lii K.H. // Solid state Commun, 1989, v.77, №2, p.683.

- [13] *Мурадян А.А., Саакян Э.Ф., Гарибян Т.А.* // Неорган. материалы, т.29, №5, с.697.
- [14] *Jones R., David J. Keeble, Maritin R. Harrison.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1990, v.86, №4, p.683.
- [15] *Черанев А.М., Розов С.П., Миронов В.С., Борисова Л.Н.* // ОФХТ, 1990, т.3, №6, с.1009.
- [16] *Tabata K.* // J. Mater. Sci. Lett, 1988, v.7, №2, p.147.
- [17] *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Арутюнян М.Г.* // Кинетика и катализ, 1992, т.33, №3, с.605.
- [18] *Поповский В.В.* Концепция энергий связи в проблеме предвидения каталитического действия, с.37 // в кн. Механизм гетерогенно-каталитических реакций окисления, Новосибирск, 1993г