

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 55, №4, 2002 Химический журнал Армении

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.3:542.954.1+66.084

ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА, ЭТАНА И ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
 $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, ПОДВЕРГНУТЫХ УЛЬТРАЗВУКОВОМУ
ВОЗДЕЙСТВИЮ

Т. А. ГАРИБЯН, В. Т. МИНАСЯН, Р. Р. ГРИГОРЯН и А. А. МУРАДЯН

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

Поступило 14 XI 2001

Кинетическим методом вымораживания радикалов с регистрацией спектров ЭПР при $T=1023\text{ K}$ и $P=13,3$ Па изучена активация CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$, подвергнутых ультразвуковому воздействию (УЗВ) в ходе приготовления катализаторов и без него. Исследования велись со смесями состава $\text{RH}:\text{O}_2:\text{N}_2=6:1:7,5$.

Установлено, что УЗВ значительно повышает генерацию радикалов CH_3 , C_2H_5 в газовую фазу. При этом, как показали исследования по окислению метана, при атмосферном давлении, УЗВ повышает активность изученных катализаторов – растут конверсия метана и селективность по C_2 -углеводородам.

Методами ЭПР, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что УЗВ формирует активные центры поверхности, ответственные за каталитическую активность и стабильную работу изученных катализаторов в процессе окислительной конденсации метана.

Рис. 3, табл. 1, библиографических ссылок 22.

Активная фаза катализатора в зависимости от способа и условий приготовления может меняться в заметных пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности и пористости структуры, а также кристаллохимических изменений, существенно влияющих на ход каталитической реакции. Действие акустических калибаний отличается большим разнообразием [1], Ультразвуковое воздействие – УЗВ на

твердые катализаторы далеко не всегда сводится только к диспергированию, так как в определенных условиях их активность намного выше той, которой следовало бы ожидать после простого измельчения частиц [2,3].

В результате диспергирования возрастает площадь поверхности раздела фаз реагирующих компонентов. Диспергирование может при этом происходить за счет разрушения частиц твердой фазы или вследствие поверхностного трения между жидкой и твердой фазами [4,5]. В [6] УЗВ рассматривается как важный фактор формирования наноразмерной структуры катализатора, отвечающей за высокую активность в процессах превращения углеводородов. Ранее [7-9] нами было установлено, что УЗВ в ходе приготовления катализаторов – 10% Na₂O/ZnO, 5% CuO/SiO₂ и 1% La₂O₃-MgO, приводит к повышению их активности в процессах окислительного превращения CH₄, C₃H₆ и CH₃OH. При использовании полученного с УЗВ катализатора 10% Na₂O/ZnO конверсия метана увеличивается с 14 до 18%, а селективность – с 40 до 54%. На активированном УЗВ 1%La₂O₃-MgO конверсия увеличивается незначительно, но селективность возрастает с 54 до 60%. Соотношение C₂-углеводородов меняется в пользу этилена [9]. Подобный эффект увеличения каталитической активности оксидов марганца и хрома наблюдался и в процессе окисления 1-гидроксифосфонатов [10], так же, как в [11] при окислении этанола на платине и палладии, что объяснено изменением количества и структуры активных центров. Электронно-микроскопический анализ образцов, приготовленных с УЗВ и без него, показал, что УЗВ обеспечивает более однородное распределение компонентов. Оксиды промоторы находящиеся на ZnO или MgO в виде агломератов, диспергируются на поверхности носителя. В [12] установлено, что промотор увеличивает выход радикалов CH₃ и C₂H₅ в газовую фазу. Следовательно, можно было ожидать, что однородное распределение ионов промотора, достигаемое УЗВ, способствует образованию радикалов и препятствует их захвату поверхностью.

Целью настоящего исследования было установить роль УЗВ в формировании активных центров оксидных промотированных систем – Sm₂O₃/MgO и Li₂O/MgO и роль этих центров в активации CH₄, C₂H₆, C₂H₄.

Методика эксперимента

Катализаторы 7%Sm₂O₃/MgO и 7%Li₂O/MgO готовили пропиткой порошка MgO (марки ч.д.а.) рассчитанным количеством водных растворов Sm(NO₃)₃ и Li₂CO₃ соответственно. Затем катализаторы сушили при 393 К и прокаливали на воздухе при 1073 К в течение 8 ч. Для изучения влияния УЗВ, другая порция катализатора была подвергнута УЗВ на стадии смешения компонентов. Для УЗВ использовали ультразвуковой диспергатор «УЗДН-2Т» с частотой генерации 22 кГц, мощность излучения 400 Вт. Оптимальное время облучения 45 мин (подбиралось экспериментально [7]). Дальнейшие стадии обработки катализатора сохранялись без изменений.

Активация C₁–C₂ углеводородов на Li₂O/MgO и Sm₂O₃/MgO изучалась при 1023 К в проточном кварцевом реакторе (l=4 см, d=0,8 см), с реакционной смесью RH:O₂:N₂=6:1:7,5 (42 об.% RH), давление 13,3 Па.

Использовалась методика вымораживания радикалов описанная в [13], позволяющая регистрировать радикалы, выходящие с поверхности катализатора в газовую фазу. После зоны реакции через диафрагму вводили CO₂ для улучшения условий стабилизации радикалов в узле вымораживания. Все исследования проводились в условиях линейного роста накопления радикалов от времени эксперимента – 15 мин. Перед каждым новым экспериментом катализатор обрабатывали в атмосфере O₂ в течение 1 ч при температуре реакции, затем систему вакуумировали и подавали реакционную смесь. Навеска катализатора варьировалась от 0,1 до 0,5 г. Температура реакции 1023 К.

Каталитическую активность полученных с УЗВ и без него Sm₂O₃-MgO и Li₂O-MgO изучали при атмосферном давлении в температурном интервале 923–1073 К. Исследования проводили в U-образном проточном реакторе заполненном кварцевой насадкой и исследуемым катализатором. Реакционная смесь содержала 50% CH₄ в воздухе. Анализ реагентов и продуктов реакции осуществляли на хроматографических колонках Полисорб-1 и Linde-5A [7].

Для оценки состояния поверхности катализаторов использовали растровый электронный микроскоп TESLA, ЭПР-фирмы Varian E-104A и рентгенофазовый анализ на (ДРОН-05).

Идентификация ЭПР спектров алкилпероксидных радикалов делалась на основе величин g-факторов согласно [12], для неорганических радикалов по (14). g-Факторы определяли относительно эталона ДФПГ с точностью (0,005. Сравнение концентраций вымороженных радикалов RO₂ осуществляли методом интегрирования производной асимметричных линий ЭПР спектров.

Результаты и обсуждение

Предварительные эксперименты показали, что при P=13,3Па, T=1023 К и больших скоростях газового потока, которые обеспечиваются методикой, в отсутствие катализатора превращения C₁–C₂ углеводородов не наблюдается. Радикалы в узле вымораживания не фиксируются.

В таблице приведены данные по образованию радикалов при взаимодействии CH₄, C₂H₆, C₂H₄ с катализаторами Sm₂O₃-MgO и Li₂O- MgO, приготовленными с УЗВ и без него. Как видно из таблицы, при активации метана и этана на катализаторах, обработанных УЗВ, образуется более высокое количество свободных радикалов, которые десорбируют в газовую фазу и вымораживаются на пальце Дюара, помещенном в резонатор спектрометра ЭПР. И, если на катализаторе и в газовой фазе при температуре реакции, за счет смещения равновесия реакции $O_2 + R \rightleftharpoons RO_2$ влево, имеют место радикалы CH₃

и C_2H_5 , то в узле вымораживания при окислении CH_4 накапливаются метилпероксидные радикалы (рис.1, а, $g_{(=2,0338}$, $g_{(=2,0034}$). Спектр вымороженных радикалов при окислении C_2H_6 идентифицируется как спектр суммы этил – и метилпероксидных радикалов (рис.1,б, $g_{(=2,0366}$, $g_{(=2,0034}$) (13,15). При подаче этилена на Sm_2O_3/MgO регистрируются радикалы CH_3OO (на порядок меньше), образование которых можно рассматривать как результат термического превращения C_2H_4 через промежуточные соединения, включая комплекс винильного радикала с поверхностными O^{2-} -ионами [15]. Процесс сопровождается закоксовыванием поверхности, о чем свидетельствуют изменение цвета катализатора и ЭПР исследования твердого образца катализатора – наличие сигнала угля ($g = 2,0036$).

Выход радикалов для образцов, без УЗВ (табл. 1) значительно ниже. При окислении метана на катализаторе Sm_2O_3/MgO концентрация радикалов в газе уменьшается – в 3 раза, а этана – в 1,4 раза.

В процессе ОКМ на Sm_2O_3/MgO с УЗВ и без него, в одинаковых условиях эксперимента ($T=1023$ К, скорость потока – $80 \text{ см}^3/\text{мин}$, соответствующая наибольшей концентрации C_2 -углеводородов на катализаторе без УЗВ, навеска катализатора – $0,1 \text{ г}$) показано, что УЗВ увеличивает селективность C_2 -углеводородов от 53 до 60%, при практически той же конверсии метана – 21-21,5%.

Следует отметить, что если катализатор без УЗВ довольно быстро теряет свою активность (через 20 ч работы, при $W=80 \text{ см}^3/\text{мин}$, $K_{CH_4}=16\%$, $S_{C_2}=50\%$, концентрация $C_2=4,2 \text{ об.}\%$), то катализатор с УЗВ сохраняет ее практически неизменной с течением времени (через 20 ч – $K_{CH_4}=20\%$, $S_{C_2}=60\%$, концентрация $C_2=5,93 \text{ об.}\%$).

Можно думать, что для катализаторов подвергнутых УЗВ, число активных центров, ответственных за глубокое окисление и конденсацию радикалов с образованием C_2 -углеводородов, меняется в пользу последних. В [16] показано, что для оксидов металлов II-III групп высокотемпературная хемосорбция O_2 идет с образованием энергетически выгодного перекисного мостика O_2^{2-} и надперекисных групп O^{2-} . Равномерное распределение промотора с диспергацией по поверхности оксида-носителя (катализатор с УЗВ) увеличивает в условиях проведения реакции ОКМ ($T \geq 1000$ К) скорость диспропорционирования пероксидного аниона O_2^{2-} на дефектах структуры MgO с образованием активных форм кислорода, на которых идет селективное превращение CH_4 . Соответственно, вклад взаимодействия O_2^{2-} и O_2 газовой фазы с образованием ионных пар $O^{2-} \dots O^{2-}$ – центров глубокого окисления, на которых может идти параллельное превращение CH_4 ($CH_4 \rightarrow CO_2$) падает.

Относительное количество радикалов RO₂, образующихся на катализаторах 7% Sm₂O₃/MgO и 7% Li₂O/MgO, подверженных УЗ воздействию и без него, при взаимодействии CH₄, C₂H₆, C₂H₄, при 1023К, W_{const}=80 см³/мин

Катализатор	Состав смеси RH : O ₂ : N ₂ -> 6 : 1 : 7,5	Количество RO ₂ (относител. един.)	
7%Sm ₂ O ₃ /MgO 0,1 г	CH ₄ : O ₂	Без УЗВ	с УЗВ
	C ₂ H ₆ : O ₂	45	130
	C ₂ H ₄ : O ₂	52	74
		7-10	15
7% Li ₂ O/MgO 0,1 г	CH ₄ : O ₂	29	55
	C ₂ H ₆ : O ₂	28	25-30
	C ₂ H ₄ : O ₂	следы	–
0,5 г	CH ₄ : O ₂	63	115
	C ₂ H ₆ : O ₂	26	25

Как видно из таблицы, если для катализатора без УЗВ десорбция радикалов несколько выше, при подаче метана, чем в случае этана (отношение количества вымороженных радикалов равно 0,9, то для катализатора с УЗВ это отношение растет до 1,75. В этом случае, наряду с генерацией этильных радикалов, появляются дополнительные пути их превращения с образованием C₂H₄.

Опыты по ОКМ при атмосферном давлении показали, что растет не только выход C₂-углеводородов, но и отношение C₂H₄/C₂H₆. Этот факт говорит в пользу того, что формирование активных центров на катализаторе с УЗВ идет в направлении активации также и C-H связи в этане, что приводит к эффективному окислительному дегидрированию C₂H₆ в C₂H₄.

Увеличение селективности образования C₂-углеводородов, рост отношения C₂H₄/C₂H₆ и выхода радикалов наблюдаются и при проведении ОКМ на Li₂O/MgO катализаторе. Как видно из таблицы, обработка Li₂O/MgO УЗВ на стадии формирования твердой фазы на 50% увеличивает десорбцию радикалов в газовую фазу (смесь CH₄ + O₂). При переходе от навески 0,1 г к 0,5 г Li₂O/MgO при W_{const}=80 см³/мин с УЗВ количество вымороженных радикалов растет (рис. 1 а,в, соответственно), при этом, меняется и вид спектра. Как видно из рисунка, при сохранении неизменным числа расщеплений, при переходе от а) к в) меняется соотношение интенсивностей линий основных расщеплений компонентов, определяющих спектр. После прекращения подачи реакционной смеси (CH₄+O₂) с поверхности катализатора (навеска 0,5 г, катализатор с УЗВ) в течение (10 мин) продолжают десорбироваться радикалы, спектр которых по виду идентичен приведенному на рис. 1,в. Обработка катализатора в кислороде при 1023К позволяла "очистить" катализатор от продуктов уплотнения, образующихся за счет увеличения времени контакта. Последующая откачка

системы и подача реакционной смеси приводила к воспроизводимости полученных данных (количество радикалов, вид спектра).

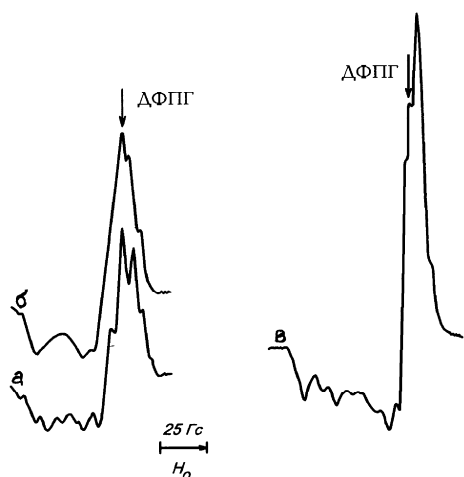


Рис. 1 Спектр ЭПР вымороженных при 77К радикалов RO_2 , полученных при взаимодействии смеси: CH_4+O_2 (а,в) и $C_2H_6+O_2$ (б) с катализатором Li_2O/MgO (а,б – с УЗВ), при 1023К, $W=80 \text{ см}^3/\text{мин}$. Навеска катализатора 0,1г (а,б) и 0,5г(в).

В случае УЗВ активная фаза катализатора Li_2O/MgO преобразуется таким образом, что состав и число активных центров, участвующих в процессе превращения метана меняется. При промотировании MgO литием, ввиду малого размера иона он способен замещать Mg^{2+} ионы на Li^+ с возникновением точечных дефектов – Li^+O^- , участвующих в активации метана [17].

Рентгенофазовое исследование катализатора Li_2O/MgO показало, что рентгенограммы образцов без УЗВ до и после реакции заметных различий не имеют – определяется фаза щелочно-земельного оксида и в следовых количествах фаза, приписываемая пероксиду Li (образец после реакции). В подвергнутых УЗВ образцах (до реакции) проявляется фаза карбоната лития, которая заметно растет после контакта образца катализатора с реакционной смесью – $CH_4 + O_2$. Наряду с этим наблюдается и полоса, относящаяся к фазе пероксида лития (рис. 2).

Обнаружение Li_2CO_3 и Li_2O_2 на образцах с УЗВ говорит в пользу предположения [18] об участии поверхностных соединений Li в формировании активной фазы катализатора. УЗВ в ходе приготовления катализатора Li_2O/MgO , способствуя более равномерному распределению промотора, облегчает в условиях проведения реакции ОКМ миграцию ионов Li^+ к поверхности катализатора с образованием микро-фаз соединений Li . Карбонатная фаза на поверхности катализатора может привести к блокировке части активной поверхности, ограничивая доступ реагирующей смеси к O -центрам поверхности. Одновременно, наличие Li_2O_2 на поверхности предполагает возможность взаимодействия CH_4 и пероксида с образованием CH_3 радикалов [19]. Увеличение времени контакта наряду с зарождением радикалов при активации CH_4 приводит к их гетерогенной рекомбинации и

диспропорционированию с образованием и превращением C_2H_6 . В результате – изменяется вид спектра.

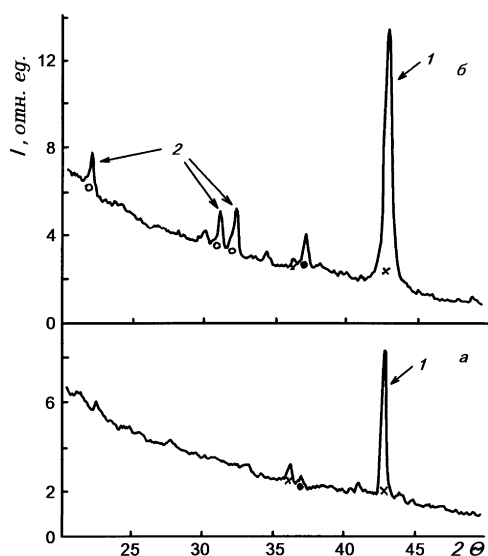


Рис. 2 Дифрактограммы образцов Li_2O/MgO (а – без УЗВ, б – с УЗВ), после обработки реакционной смесью CH_4+O_2 : 1(x) – линии фазы MgO , 2(o) – линии фазы Li_2CO_3 , • – Li_2O_2 .

Для катализатора Sm_2O_3/MgO основная часть катионов промотора вследствие большого ионного радиуса Sm^{3+} ($R_{Sm^{3+}}=0,97\text{\AA}$) будет распределяться по поверхности носителя– MgO . Согласно [20], формирование активного компонента катализатора для системы MgO – нанесенные оксиды редкоземельных элементов, начинается уже при поверхностной концентрации $Me^{3+} \geq 1\%$.

Основываясь на электронных микрофотографиях и микродифракционных картинах, для образцов Sm_2O_3/MgO , приготовленных с УЗВ и без него, можно заключить, что УЗВ приводит к росту дисперсности Sm_2O_3 . Размер частиц последнего ~ 20 нм. Без УЗВ, Sm_2O_3 на MgO обнаруживается в виде агломератов. Микродифракционные картины от всех зерен Sm_2O_3/MgO являлись наложением дифракционных кольцевых картин Sm_2O_3 и MgO .

Таким образом, наблюдаемый выброс радикалов при подаче CH_4 на катализаторы с УЗВ определяется происходящим при этом изменением текстуры поверхности, способной эффективно осуществлять активацию молекулы CH_4 с образованием первичного метильного радикала: $[O]_{адс.} + CH_4 = CH_3^{\bullet} + [OH]_{адс.}$

Равномерное распределение ионов промотора путем УЗВ, как показали настоящие эксперименты, заметно увеличивает генерацию радикалов в газовую фазу. В результате, в общей последовательности стадий окислительного превращения CH_4 происходит увеличение C_2 – углеводородов, образующихся в ходе реакций рекомбинации и диспропорционирования радикалов в газе и на поверхности катализатора [7].

ЭПР исследования твердых образцов – $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ позволили получить представление о структурных дефектах, возникающих как в ходе УЗВ, так и в ходе реакции.

С этой целью, образец катализатора, определенной навески (0,01 г), помещался в ампуле в центр резонатора ЭПР – спектрометра. Образец предварительно вакуумировался при 1023K и затем обрабатывался в токе O_2 , либо $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ смеси в течение 30 мин. Спектры записывались при 300 и 77K.

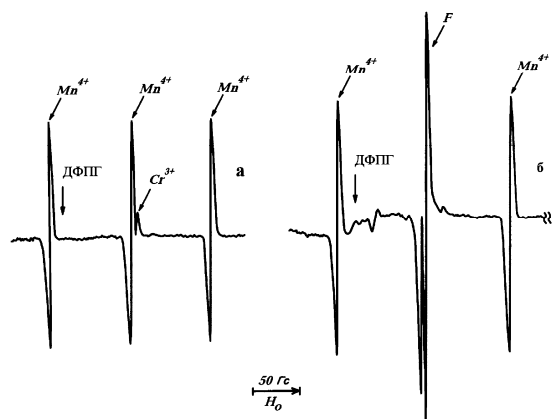


Рис. 3. Спектр ЭПР твердого образца $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ (третья-пятая компоненты примесных ионов Mn): а – без УЗВ, до реакции; б – с УЗВ, после реакции $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, $T=1023\text{K}$. Спектры записаны при $T=300\text{K}$.

Спектр ЭПР исходного MgO (марки “ч.д.а.”), прокаленного при 1023 K, характеризовался набором линий поглощения, где наряду с компонентами от ионов Mn^{2+} , Mn^{4+} (между третьей и четвертой линией) имеется сигнал с $g=1,987$, который может быть отнесен к примесным ионам Cr^{3+} . При введении Li в MgO интенсивность линий ионов Cr^{3+} несколько растет (рис. 3а), при этом, согласно [20] идет переход Mn^{2+} в Mn^{4+} и на спектре мы видим линии Mn^{4+} . В отличие от исходного MgO , обработка промотированного катализатора при высокой температуре O_2 и, особенно смесью $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, меняет наблюдаемую картину. В окислительной атмосфере идет преобразование спектра ЭПР с появлением симметричного пика с $g=1,994$, который может быть отнесен к спектру F-центров [21]. Для образцов Li/MgO , подвергнутых УЗВ (рис. 2,б), нагрев образцов при высокой температуре в атмосфере реакционной смеси, с последующим медленным охлаждением, заметно увеличивает концентрацию F-центров. Появляется серия пиков в области $g = 2,0026$, т. е. введение Li в MgO с одновременным УЗВ заметно увеличивает дефектность структуры оксида – примесные ионы Cr^{3+} участвуют в процессе образования литиевых дефектов и создания активных форм кислорода ($\text{Cr}^{3+} + \text{Li}^+\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + \text{Li}^+\text{O} \cdot$) (реакция электронного переноса) и образуются анионные вакансии, на которых может идти активация окислителя и стабилизация активных форм кислорода.

Таким образом, УЗВ в ходе приготовления оксидных нанесенных катализаторов – $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ и $\text{Li}_2\text{O}/\text{MgO}$ повышает эффективность процесса превращения метана в продукты ОКМ. Сопоставление этих результатов с данными полученными ранее при окислении ряда органических соединений

(CH₄, C₂H₆ и CH₃OH) в присутствии Na₂O/ZnO и CuO/SiO₂ [7-9] показывает общий характер влияния УЗВ на интенсификацию каталитических процессов и увеличение стабильности работы промотированных катализаторов.

**ՄԵԹԱՆԻ, ԷԹԱՆԻ ԵՎ ԷԹԻԼԵՆԻ ՕԶՍԻԴԱՅԻՆ ՓՈԽԱԿԵՐՊՄԱՆ
ՊՐՈՑԵՍՆԵՐՈՒՄ ՌԱԴԻՈԿԱԼՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ ՌԻՏԵՐԱԶՄԱՅԻՆ
ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԵՆԹԱՐԿՎԱԾ Sm₂O₃/MgO ԵՎ Li₂O/MgO**

Թ. Ա. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, Վ. Թ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ռ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ

Ռադիկալների սառեցման կինետիկական մեթոդով համակցված ԷՊՌ սպեկտրների գրանցումը ուսումնասիրված է CH₄-ի, C₂H₆-ի և C₂H₄-ի ակտիվացումը T = 1023K և P = 13,3 Pa պայմաններում Sm₂O₃/MgO և Li₂O/MgO կատալիզատորների առկայությամբ ենթարկված ուլտրաձայնային ազդեցության և առանց դրան:

Հետազոտությունները կատարվել են RH:O₂; N₂=6:1:7,5 բաղադրությամբ խառնուրդների հետ:

Հաստատված է, որ ուլտրաձայնը զգալիորեն մեծացնում է CH₃, C₂H₅ ռադիկալների առաջացումը գազային ֆազա: Հստ մեթանի օքսիդացման, մթնոլորտային ճնշման տակ, հետազոտությունները ցույց են տվել, որ ուլտրաձայնը բարձրացնում է ուսումնասիրվող կատալիզատորների ակտիվությունը մեծանում է մեթանի կոնվերսիան և սելեկտիվությունը C₂-ածխաջրածինների:

ԷՊՌ մեթոդով, էլեկտրոնային միկրոսկոպիայի և ռենտգենաֆազ անալիզներով ցույց է տրված, որ ուլտրաձայնը ձևավորում է մակերևույթի ակտիվ կենտրոններ, որոնք պատասխանատու են մեթանի օքսիդային փոխակերպման պրոցեսում ուսումնասիրվող կատալիզատորների կատալիտիկ ակտիվության և կայուն աշխատանքի համար:

**FORMATION OF RADICALS IN THE PROCESS OXIDATIVE CONVERSION OF
METHANE, ETHANE AND ETHYLENE OVER Sm₂O₃/MgO AND Li₂O/MgO
CATALYSTS SUBJECTED TO ULTRASONIC TREATMENT**

**T. A. GHARIBYAN, V. T. MINASYAN,
R. R. GRIGORYAN and A. A. MURADYAN**

Oxidative methane coupling was investigated on Sm₂O₃/MgO and Li₂O/MgO, subjected to ultrasonic treatment (UST) in the course of the catalysts preparation and without it. By the kinetic radical freezing method at T=1023 K and P=13,3 Pa, mix is RH:O₂:N₂=6:1:7,5, more high quantities of the free radicals in the gase phase in the case of methane and ethane activation over the catalysts with UST had been discovered.

An ultrasonic dispergator UZDN-2T with a tubular nozzle of the universal irradiator was used. The generator frequency was 22 kHz and power was 400W. The electronraster microscope "TESLA", "Varian ESP" spectrometer and X-ray diffraction analysis setup "DRON-05" were used to ascertain the state of the catalysts surface.

It was shown that UST forms active centres of the surfaces responsible for catalytic activity and stable work of investigated catalysts at atmospheric pressure. As conversion of methane and selectivity of C₂-hydrocarbons increased.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Bremner D.* // Adv. Sonochem., 1990, v. 1, p. 1.
- [2] *Margulis M.A.* Sonochemistry and Cavitation. Gordon and Breach, Luxemburg, 1995.
- [3] *Маргулис М.А.* Основы звукохимии (Хим. реакции в акустических полях), М., Высшая школа, 1984.
- [4] *Lindley J., Mason T.J., Lorimer J.Ph.* // Ultrasonics, 1987, v. 25, p. 45.
- [5] *Suslick K.S., Casadonte D.J.* // J. Am. Chem. Soc., 1987, v. 109, p. 3459.
- [6] *Suslick K.S., Hyeon T., Fang M.* // Chem.Mater., 1996, v. 8, p. 2172.
- [7] *Гарибян Т.А., Мурадян А.А., Григорян Р.Р.* // Кинетика и катализ, 1993, т. 34, 13, с. 742.
- [8] *Garibyan T.A., Muradyan A.A., Grigoryan R.R., Minasyan V.T. et al.* // Catal. Today, 1995, v. 24, p. 249.
- [9] *Garibyan T.A., Muradyan A.A. et al.* // In Applications of Power Ultrasound in Physical and Chemical Processing (Abstract of Reports) Toulouse 1997, p. 45-52.
- [10] *Liao Y., Shabany H., Spilling C.D.* // Tetrahedron Lett., 1998, v. 39, p. 8389.
- [11] *Ли-Вень-Чжоу, Мальцев А.Н., Кобозев Н.И.* // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 1964, т. 1, с. 39.
- [12] *Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б.* // Кинет. и катализ, 1989, т. 30, вып. 4, с. 824.
- [13] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Из-во АрмССР, 1975.
- [14] *Эткинс П., Саймонс М.* Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов, М., Мир, 1970.
- [15] *Driscoll D., Lunsford I.H.* // J. Phys. Chem., 1985, v. 89, №21, p. 4415.
- [16] *Логинов А.Ю., Костилов С.В., Круш Н. И др.* // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 1979, т. 20, с. 216.
- [17] *Ito T., Wang I.-X., Lin C.(H. et al.* // J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 5062.
- [18] *Roguleva V.G., Nikiphorova M.A., Anshits A.G. et al.* // Catal. Today, 1992, v. 13, p. 219.
- [19] *Otsuka K., Said A.A., Komatsu T.* // Chem.Letters. 1987. V.1. P.77
- [20] *Синев М.Ю., Тюленин Ю.П., Розентуллер Б.В.* // Кинетика и катализ, 1991, т. 32, №4, с. 896.
- [21] *Кейер Н.П., Рубцова Л.Ф., Герасимова Г.Ф.* // Кинетика и катализ, 1971, т. 12, №4, с. 1015.
- [22] *Lin C.-H., Wang I.(X., Lunsford I.H.* // J. Catal., 1988, v. 111, p. 302.