

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.128.3

DOI: 10.17223/24135542/8/3

Ю.А. Иванова, Р.В. Петров, С.И. Решетников, Л.А. Исупова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Исследование окислительной конденсации метана на Sr_2TiO_4 катализаторах: влияние методов приготовления

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

Выполнен синтез титаната стронция Sr_2TiO_4 различными методами (соосаждение, осаждение на оксид титана, цитратный). Образцы, охарактеризованные методами РФА, ртутной порометрии и БЕТ, имели перовскитоподобную структуру, были хорошо окристаллизованы, удельная поверхность составляла от 0,6 до 3 м²/г. Каталитическая активность определена в реакции окислительной конденсации метана в диапазоне температур 700÷900°С. Показано, что наибольший выход C_2 -углеводородов обеспечивают образцы, полученные соосаждением или осаждением K_2CO_3 .

Ключевые слова: окислительная конденсация метана; слоистый перовскит; Sr_2TiO_4 ; синтез; осаждение; цитратный метод.

Окислительная конденсация метана (ОКМ) является одним из перспективных способов получения этан-этиленовой смеси непосредственно из природного газа, минуя стадию получения синтез-газа. Сдерживающим фактором для практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов, который по экспериментальным данным не превышает 26% при конверсии более 35% и селективности 65–75% [1, 2]. Согласно теоретическим расчетам [3, 4] для процесса ОКМ существует предельный выход, который составляет 36% суммарно для этана и этилена. Поэтому одной из основных задач является поиск эффективных каталитических систем, позволяющих увеличить выход целевых продуктов. Процесс является гомогенно-гетерогенным: на активных центрах катализатора происходит активация метана, т.е. образование метильных радикалов CH_3 , а их дальнейшая рекомбинация протекает уже в газовой фазе с образованием C_2 -углеводородов [5, 6]. Катализатор для ОКМ должен обладать незначительной окислительной активностью / подвижностью решеточного кислорода для того, чтобы эффективно активировать метан, но при этом вносить минимальный вклад в процесс глубокого окисления углеводородов.

Наиболее часто в составе активного компонента катализатора активации метана используются оксиды элементов щелочных, щелочноземельных металлов, а также La, W, Mn, Ti, Al, Ce, Sm, Zn, Zr, в качестве носителей наиболее часто выступают SiO_2 , MgO , La_2O_3 , TiO_2 , BaO , CaO , SrO [7]. В работе [8] было показано, что оксидная система Sr_2TiO_4 , модифицированная катионами алюминия, полученная механохимическим методом и после прокаленная при 1100°C , может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции ОКМ в интервале температур $850\text{--}900^\circ\text{C}$. Оксидное соединение Sr_2TiO_4 относится к семейству перовскитоподобных слоистых титанатов Раддлсдена–Попера [9]. В последние годы интерес к перовскитоподобным структурам растет, они часто оказываются более эффективными, чем однокомпонентные оксидные системы, поскольку стабильны и, кроме того, за счет модифицирования позволяют влиять на энергию связи кислорода в структуре и, следовательно, на активность. Значительное влияние на активность может оказывать и метод приготовления. Обычно титанат стронция Sr_2TiO_4 получают спеканием TiO_2 и SrCO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении, при температуре 1400°C . Поиск новых методов синтеза, альтернативных твердотельным методам [10], направлен на получение катализаторов с заданными свойствами (химическим и фазовым составом, микроструктурой, термической стабильностью, оптимальной текстурой и другими характеристиками), которые оказывают влияние на эффективность процесса (совокупность высокой конверсии метана и селективности по этилену и этану).

Целью работы являлось исследование влияния способа приготовления титана стронция со структурой слоистого перовскита – Sr_2TiO_4 – на физико-химические и каталитические свойства катализаторов в реакции конденсации метана.

Экспериментальная часть

Методы приготовления катализаторов. Синтез каталитической системы стехиометрического состава Sr_2TiO_4 был проведен различными методами. Прекурсор – гексахлортитановую кислоту H_2TiCl_6 – получали при смешении TiCl_4 с концентрированной HCl , раствор разбавляли водой до требуемых объемов.

Образец О1 – Sr_2TiO_4 – был получен путем осаждения из совместного раствора H_2TiCl_6 и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, в качестве осадителя использовали $0,5\text{ M}$ раствор K_2CO_3 . Осаждение вели при комнатной температуре до $\text{pH} = 9,5$, затем осадок отфильтровывали и промывали до $\text{pH} = 7$. Осадок сушили в течение 10 ч при температуре 120°C .

Образец С1 – Sr_2TiO_4 – был получен осаждением нитрата стронция в присутствии диоксида титана. Для этого готовили суспензию TiO_2 в растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, а в качестве осадителя использовали $0,5\text{ M}$ раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Осаждение вели при комнатной температуре до $\text{pH} = 8\text{--}8,5$, затем осадок отфильтровывали и промывали до $\text{pH} = 7$. Осадок сушили в

течение 10 ч при температуре 120°C. Предварительно TiO_2 был измельчен с помощью шаровой мельницы в течение 90 с с ускорением 40g.

Образец С2 – Sr_2TiO_4 – был получен осаждением нитрата стронция в присутствии диоксида титана. Для этого готовили суспензию TiO_2 в растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, в качестве осадителя использовали 0,4 М раствор K_2CO_3 . Осаждение вели при комнатной температуре до $\text{pH} = 9.5$, затем осадок отфильтровывали и промывали до $\text{pH} = 7$. Осадок сушили в течение 10 ч при температуре 120°C. Предварительно TiO_2 был измельчен с помощью шаровой мельницы в течение 90 с с ускорением 40 g.

Образец К1 – Sr_2TiO_4 – был получен путем образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами лимонной кислоты (ЛК). В общий раствор $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и H_2TiCl_6 добавляли избыток лимонной кислоты в мольном соотношении $(\text{Sr}+\text{Ti}): \text{ЛК} = 1:3$. Раствор выпаривали на песочной бане до образования вязкой смолы при температуре 200°C, затем смолу выжигали в муфельной печи при 300°C 1 ч до образования черной твердой массы, которую растирали в порошок.

Все полученные образцы прокаливали 4 ч при температуре 900°C и затем 4 ч при 1100°C.

Определение каталитической активности. Экспериментальное определение активности и селективности катализаторов в реакции окислительной конденсации метана проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора (рис. 1).

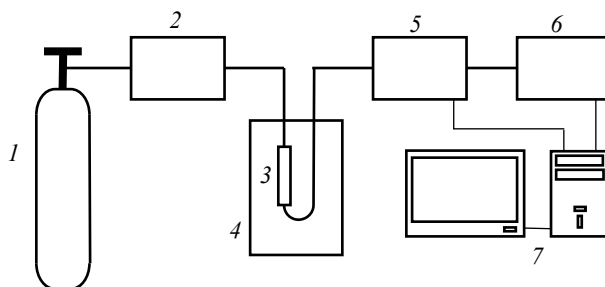


Рис. 1. Схема установки каталитической окислительной конденсации метана:

1 – баллон; 2 – регулятор расхода газа; 3 – реактор с катализатором;
4 – высокотемпературная печь; 5 – хроматограф ЛХМ 80; 6 – хроматограф Цвет 500;
7 – блок обработки данных

Заранее приготовленная смесь реагентов (CH_4 3,9% (мол.) и O_2 1,1% (мол.) в N_2) из баллона 1 через регулятор расхода газа 2 поступала в реактор с катализатором 3 при давлении, близком к атмосферному. Кварцевый реактор обогревался высокотемпературной электропечью 4 с псевдоожиженным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме online поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 5 и Цвет-500 6 с детекторами по теплопроводности, соединенные последова-

тельно. В качестве газа-носителя использовался гелий. Газы CO_2 и углеводороды C_2 разделяли на колонке с полимерным сорбентом HayeSep C ($2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$), а H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 и CO – на аналогичной колонке с цеолитом 5A ($3 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$) при температуре колонок 60 и 90°C соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура $T = 700\text{--}900^\circ\text{C}$, давление $P = 0,1 \text{ МПа}$, навеска катализатора 0,4 г фракции 0,25–0,5 мм, объемная скорость подачи реакционной смеси 30 л/ч.

Методы исследования. Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы получены на дифрактометре Bruker D8 (Германия) с использованием излучения CuK_α ($\lambda = 1,5418$). Каждый образец сканировался по точкам с интервалом $0,05^\circ$ в диапазоне 2θ от 10 до 70° Å. Фазовый состав определяли при сопоставлении экспериментальных рентгенограмм с базой данных JCPDS. Расчет структурных параметров проводили с помощью программы FullProff.

Пористую структуру катализаторов определяли методом ртутной порометрии под давлением на приборе AutoPore IV 9500 V1.09. Удельную поверхность образцов определяли из данных по десорбции азота методом БЭТ.

Результаты и их обсуждение

На рентгенограммах (рис. 2) всех приготовленных образцов присутствуют интенсивные рефлексы, соответствующие пространственной группе I4/MMM, которая типична для перовскитоподобной структуры Sr_2TiO_4 с параметрами решетки 3.884, 3.884, 12.6 Å. В таблице приведены рассчитанные параметры кристаллической ячейки структуры Sr_2TiO_4 и размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) для полученных образцов. Образцы хорошо окристаллизованы, рассчитанный размер ОКР составляет от 500 до 610 Å. Параметры решетки всех образцов близки к литературным данным авторов [11].

Наблюдаемые незначительные расхождения в параметрах решетки могут быть обусловлены концентрационными или структурными неоднородностями в приготовленных оксидах. Так, соосаждение (образец О1) из раствора, содержащего ионы $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ и Sr^{2+} с сильно отличающимися характеристиками растворимости образующихся карбонатов, по-видимому, не позволяет получить однородный предшественник. Согласно справочным данным Sr_2CO_3 – это малорастворимое вещество с произведением растворимости $6,6 \cdot 10^{-9}$, в то время как любые растворимые в воде соединения Ti^{4+} мгновенно гидролизуются с образованием нерастворимого TiO_2 уже при $\text{pH} = 7$, что может приводить к неравномерному распределению Sr_2CO_3 и TiO_2 в осадке. Использование в качестве осадителей $(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$ или K_2CO_3 (образцы С1 и С2) также может оказывать влияние из-за различий в спексаемости оксидов при термообработке.

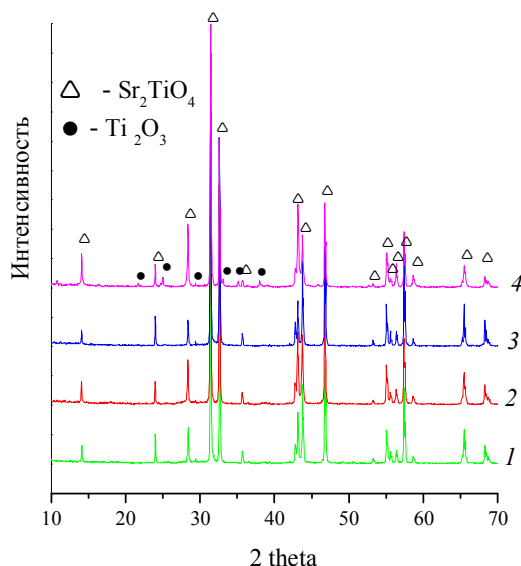


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: 1 – O1; 2 – C2; 3 – C1; 4 – K1

Приготовление образца K1 цитратным методом выявило наличие примесной фазы Ti₂O₃, образующейся, по-видимому, в процессе выгорания органической составляющей при прокаливании предшественника – металл-органического комплекса (таблица). Таким образом, особенности методов приготовления оказывают влияние на структуру и текстуру конечного оксида – титаната стронция.

Исследуемые катализаторы, приготовленные различными способами, различаются удельной поверхностью (таблица). Доказано, что наибольшая удельная поверхность формируется в образце, полученном осаждением нитрата стронция в присутствии TiO₂ осадителем (NH₄)₂CO₃, а наименьшая – в образце, полученном с использованием комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. Удельная поверхность образцов варьируется в интервале от 0,6 до 3 м²/г, а средний размер пор – от 0,22 до 1,59 мкм. Величина S_{уд} растет в ряду K1 < O1 < C2 < C1, а средний размер пор, напротив, увеличивается в ряду C1 < C2 < O1 < K1. Образец K1 обладает минимальной величиной удельной поверхности и наибольшим размером пор, что можно объяснить образованием относительно крупных кристаллитов с плотной упаковкой. Образец C1, напротив, характеризуется максимальной величиной удельной поверхности и минимальным размером пор, что свидетельствует об образовании более мелких частиц перовскита в этом образце при синтезе. Использование в качестве осадителя K₂CO₃ (образцы O1 и C2) приводит к понижению относительно (NH₃)₂CO₃ величины удельной поверхности образцов, увеличению размера ОКР и увеличению среднего размера пор; по-видимому, наличие примеси калия в образцах C2 и O1 способствует их лучшей спекаемости по сравнению с об-

разцом С1. Наличие в образцах органических лигандов (образец К1), как и калия, также, по-видимому, способствует спеканию оксида.

Текстурные и структурные характеристики образцов

Образец	Средний размер пор, мкм	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Фазовый состав	Тип решетки	Параметры ячейки, Å a = b, c	ОКР, Å
O1	0,86	0,8	Sr ₂ TiO ₄	I4/MMM	3,8886 3,8886 12,6014	550
C2	0,47	1,3	Sr ₂ TiO ₄	I4/MMM	3,8854 3,8854 12,5891	500
C1	0,22	3	Sr ₂ TiO ₄	I4/MMM	3,8871 3,8871 12,5991	610
K1	1,59	0,6	Sr ₂ TiO ₄ (примесь Ti ₂ O ₃)	I4/MMM	3,8856 3,8856 12,5810	560

Таким образом, используемые методики – (i) совместное осаждение из водного раствора, (ii) осаждение из водного раствора в присутствии суспензии TiO₂ с использованием в качестве осадителей (NH₃)₂CO₃ или K₂CO₃, а также (iii) образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами – позволяют получать хорошо окристаллизованные, практически однофазные титанаты стронция со структурой слоистого перовскита, различающиеся величиной удельной поверхности (0,6–3 м²/г), средним размером пор (0,22–1,59 мкм) и, по-видимому, дефектностью.

Для определения активности катализаторов часто используют смесь, состоящую из метана и кислорода [12]. Однако в этом случае при протекании сильно экзотермического процесса даже в лабораторном реакторе возникают трудности с отводом тепла и обеспечением условий, близких к изотермическим. При испытании образцов катализатора, проявляющих различную активность и селективность, суммарный тепловой эффект будет различаться, следовательно, и профили температуры в реакторе могут быть различными, что затруднит трактовку данных по активности катализаторов. Для снижения тепловыделения и обеспечения корректности сравнительных характеристик катализатора (активность, селективность) активность определяли в низкоконтрированной смеси следующего состава: CH₄ = 3,9% (мол.), O₂ = 1,1% (мол.) и N₂ = 95% (мол.). Результаты испытаний катализатора приведены на рис. 3–5.

На рис. 3 приведена экспериментальная зависимость влияния температуры реакции на выход Y_{C2} C₂-углеводородов (этана, этилена). Получено, что при увеличении температуры в диапазоне 700–900°C на всех исследуемых катализаторах происходит увеличение выхода C₂-углеводородов. Однако при температуре выше 800°C более высокий выход, равный 13,7%

при конверсии 25,4% и селективности 53,8%, продемонстрировал катализатор О1, что практически в 2 раза выше, чем у катализаторов С1, С2, и почти в 3 раза, чем у катализатора К1. С другой стороны, относительная селективность этилена $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$ для исследуемых образцов катализатора несколько отличается (рис. 4). Для катализатора К1 при низких температурах образуется только этан, и лишь при температуре $T > 850^\circ\text{C}$ происходит резкое образование этилена, относительная селективность $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$ которого при 900°C составляет 29,3%. Для остальных катализаторов в исследуемом диапазоне температур относительная концентрация этилена составляет 30÷40%.

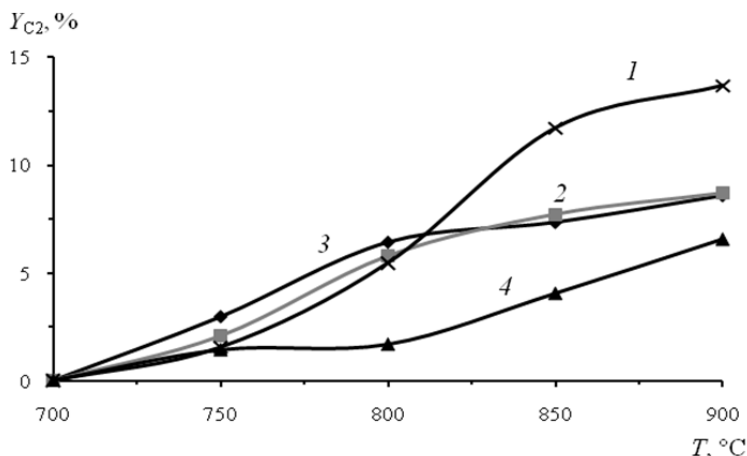


Рис. 3. Влияние температуры реакции на выход C_2 -углеводородов Y_{C_2} :
1 – О1; 2 – С2; 3 – С1; 4 – К1

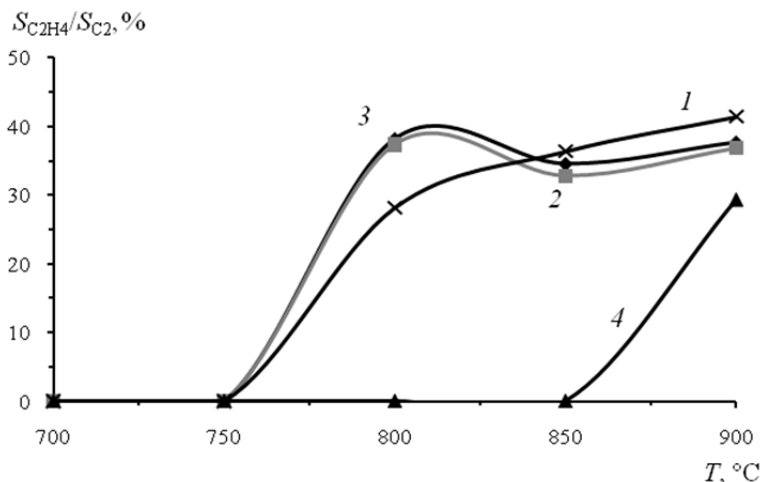


Рис. 4. Влияние температуры реакции на относительную селективность по этилену $S_{C_2H_4}/S_{C_2}$: 1 – О1; 2 – С2; 3 – С1; 4 – К1

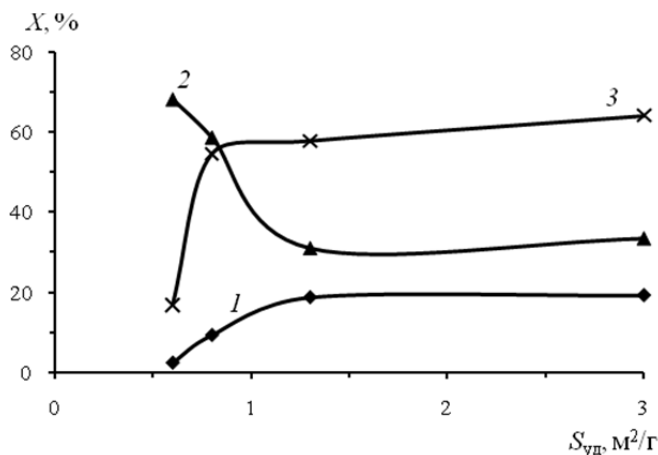


Рис. 5. Зависимость показателей процесса от поверхности катализаторов при 800°C :
 1 — конверсия метана X_{CH_4} ; 2 — селективность C_2 -углеводородов S_{C_2} ;
 3 — выход C_2 -углеводородов Y_{C_2} , увеличенный в 10 раз

Для образцов, характеризующихся величиной удельной поверхности в интервале $S_{\text{уд}} = 0,6\text{--}1,3 \text{ м}^2/\text{г}$, можно отметить наличие прямо пропорциональной зависимости конверсии метана от величины их удельной поверхности. Дальнейшее увеличение удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ до $3 \text{ м}^2/\text{г}$ не приводит к заметному увеличению активности (рис. 5). Типичной для реакций парциального окисления углеводородов является зависимость селективности от конверсии, которая снижается по мере увеличения конверсии за счет окисления продуктов до оксидов углерода. Выход C_2 -углеводородов в изученных условиях процесса для катализаторов, имеющих $S_{\text{уд}} = 1,3\text{--}3,0 \text{ м}^2/\text{г}$, при температуре 900°C остается постоянным и составляет $\sim 8,6\%$ при конверсии $\sim 15,5\%$ и селективности $\sim 41\%$.

Заключение

Проведено исследование Sr_2TiO_4 образцов, приготовленных различными методами: совместное осаждение из водного раствора, осаждение из водного раствора в присутствии суспензии TiO_2 различными осадителями, а также образование комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. По данным РФА исследованные образцы оксидов имели структуру слоистого перовскита. Все образцы хорошо окристаллизованы и имеют размеры ОКР от 500 до 610 Å. Удельная поверхность образцов составляла от 0,6 до $3 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор — от 0,22 до 1,59 мкм. Показано, что наибольшая поверхность формируется при использовании метода осаждения из водного раствора суспензии TiO_2 осадителем $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а наименьшая — при использовании метода образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. Наименьший средний размер

пор (0,22 мкм) наблюдается у образца, полученного методом осаждения из водного раствора в присутствии суспензии TiO_2 осадителем $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а наибольший средний размер пор (1,59 мкм) – методом образования комплексоната титана и стронция с цитратными лигандами. Определена каталитическая активность образцов в реакции окислительной конденсации метана в диапазоне температур 700–900°C. Показано, что в условиях проведенных экспериментов наиболее активными катализаторами являются образцы, полученные соосаждением (образец О) или осаждением в присутствии суспензии TiO_2 осадителем K_2CO_3 (образец С2), что требует дальнейших исследований.

Литература

1. Cherrak A., Hubaut R., Barbaux Yo. Catalytic oxidative coupling of methane and surface-potential measurements over pure samarium oxide: evidence for a heterogeneous C_2 yield limitation // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992. Vol. 88, is. 21. P. 3241–3244.
2. Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Gharibi M., Hamidzadeh M. Rule of 100: An inherent limitation or performance measure in oxidative coupling of methane? // *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012. Vol. 21, is. 3. P. 308–313.
3. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М. : Наука, 1998. 361 с.
4. Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedenev V.I. Kinetic limit of C-2 hydrocarbons yield at gas-phase oxidative coupling of methane // *Natural Gas Conversion* Iv. 1997. Vol. 107. P. 351–354.
5. Dissanayake D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Site differentiation in homolytic vs. heterolytic activation of methane over Ba/MgO catalysts // *Journal of Catalysis*. 1994. Vol. 146, is. 2. P. 613–615.
6. Ломоносов В.И., Синев М.Ю. Механизм и кинетика процесса окислительной конденсации метана // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57, № 5. С. 652–684.
7. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М. : Красанд, 2011. 640 с.
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 : Influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. 2014. Vol. 485. P. 10–19.
9. Ruddlesden S.N., Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure // *Acta Crystallographica*. 1958. Vol. 11, is. 1. P. 54–55.
10. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions // *Chemistry of Materials*. 2002. Vol. 14, is. 4. P. 1455–1471.
11. Miwa K., Kagomiya I., Ohsato H., Sakai H., Maeda Y. Electrical properties of the $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ solid solutions // *Journal of the European Ceramic Society*. 2007. Vol. 27, is. 13–15. P. 4287–4290.
12. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // *Российский химический журнал*. 2008. Т. LII, № 5. С. 73–79.

Авторский коллектив:

Иванова Юлия Анатольевна, канд. хим. наук, ведущий инженер лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного

учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: ivanova@catalysis.ru

Петров Роман Владимирович, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: petrov@catalysis.ru

Решетников Сергей Иванович, д-р хим. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: reshet@catalysis.ru

Исупова Любовь Александровна, д-р хим. наук, заведующая лабораторией катализаторов и носителей для высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Новосибирск, Россия). E-mail: isupova@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 8, 38–48. DOI: 10.17223/24135542/8/3

Yu.A. Ivanova, R.V. Petrov, S.I. Reshetnikov, L.A. Isupova

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)

Investigation of oxidative coupling of methane on Sr_2TiO_4 catalysts: influence of preparation methods

Oxidative coupling of methane (OCM) is one of the promising ways of obtaining ethane–ethylene mixture directly from natural gas, without the stage of synthesis gas production. The main task is to search for effective catalytic systems that allow achieving a high yield of the target products. The process is homogeneous–heterogeneous: Activation of methane occurs on active catalyst centers, i.e. the formation of methyl radicals $\text{CH}_3\cdot$, and their further recombination proceeds in the gas phase with the formation of C_2 -hydrocarbons. In recent years, interest in the perovskite-like structures of Sr_2TiO_4 has increased, because they are often more effective than single-component oxide catalysts. Their catalytic activity depends on the properties of the catalysts, which are formed at the stage of preparation.

In this work, the effect of the preparation of Sr_2TiO_4 catalyst samples on their physico-chemical and catalytic properties was studied.

The samples were characterized by XRD, mercury porosimetry, and BET methods. According to the XRD method, the samples studied had a crystalline phase with a perovskite-like structure, and all samples were well crystallized. The specific surface area of the samples was 0.6 to 3 m^2/g , and the average pore size was 0.22 to 1.59 μm . It is shown that the highest surface is formed using the precipitation method from the aqueous solution of the TiO_2 suspension by the precipitant $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, and the lowest surface is formed using the method of formation of titanate and strontium complexate with citrate ligands. The smallest pore size, 0.22 μm , is observed in the sample obtained by precipitation from the aqueous solution of the TiO_2 suspension with the precipitant $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, and the largest pore size, 1.59 μm , is by the method of formation of titanate and strontium complexate with citrate ligands.

The catalytic activity was tested in the reaction of oxidative condensation of methane at 700–900°C. It is shown that, under the conditions of the experiments, the most active catalysts are samples precipitated by K_2CO_3 , which requires further study. It is shown that under conditions of the experiments, the most active catalysts are those obtained by coprecipitation or precipitation in the presence of a suspension of a K_2CO_3 precipitator.

Keywords: *oxidative coupling of methane; layered perovskite oxide Sr_2TiO_4 ; synthesis; precipitation; citrate method; suspension.*

References

1. Cherrak A., Hubaut R., Barbaux Yo. Catalytic oxidative coupling of methane and surface-potential measurements over pure samarium oxide: evidence for a heterogeneous C2 yield limitation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1992, 88(21), 3241–3244.
2. Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Gharibi M., Hamidzadeh M. Rule of 100: An inherent limitation or performance measure in oxidative coupling of methane? *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012, 21(3), 308–313.
3. Arutyunov V.S., Krylov, O.V. *Okislitelnye prevrashcheniya metana*. Moscow. Nauka. 1998, 361 p. In Russian
4. Arutyunov V.S., Basevich V.Ya., Vedenev V.I. Kinetic limit of C-2 hydrocarbons yield at gas-phase oxidative coupling of methane. *Natural Gas Conversion Iv*. 1997, 107, 351–354.
5. Dissanayke D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Site differentiation in homolytic vs. heterolytic activation of methane over Ba/MgO catalysts. *Journal of Catalysis*. 1994, 146(2), 613–615.
6. Lomonosov V.I., Sinev M.Yu. Oxidative coupling of methane: mechanism and kinetics. *Kinetic and catalysis*. 2016, 57(5), 647–676.
7. Arutyunov V.S. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gaza*. Moscow. Krasand. 2011, 640 p. (in Russian)
8. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted SrTiO_3 and Sr_2TiO_4 : Influence of surface composition and microstructure. *Applied Catalysis A: General*. 2014, 485, 10–19.
9. Ruddlesden S.N., Popper P. The compound $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ and its structure. *Acta Crystallographica*. 1958, 11(1), 54–55.
10. Schaak R.E., Mallouk T.E. Perovskites by design: A toolbox of solid-state reactions. *Chemistry of Materials*. 2002, 14(4), 1455–1471.
11. Miwa K., Kagomiya I., Ohsato H., Sakai H., Maeda Y. Electrical properties of the $\text{Sr}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ solid solutions. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27(13–15), 4287–4290.
12. Makhlin V.A., Podlesnaya M.V., Dedov A.G., Loctev A.S., Telpukhovskaya N.O., Moiseev I.I. () Oxidative dimerization of methane: kinetics, mathematical model and optimization of process on La/Ce catalysts. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*. 2008, LII(5), 73–79. In Russian

Information about the authors:

Ivanova Yuliya A., PhD, lead engineer, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: ivanova@catalysis.ru

Petrov Roman V., PhD, researcher, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: petrov@catalysis.ru

Reshetnikov Sergey I., D. Sc. in Chemistry, leading researcher, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: reshet@catalysis.ru

Isupova Lyubov A., D. Sc. in Chemistry, head of the laboratory, Laboratory of Catalysts and Supports for High-temperature Processes, Borekov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russian Federation). E-mail: isupova@catalysis.ru