

УДК 541.128.13

**ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА**

© 1992 г. *Крылов О.В.*

Рассмотрены возможные пути повышения эффективности катализаторов процесса окислительной конденсации метана за счет повышения давления, добавок к реакционной смеси (метан + кислород) других газов, осуществления процесса в циклическом окислительно-восстановительном режиме. Показано, что в отдельных случаях выход  $C_2$ -углеводородов может быть повышен до 32%.

Библиография 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение .....	1550
II. Повышение давления .....	1551
III. Влияние водяного пара .....	1552
IV. Влияние хлора .....	1554
V. Влияние диоксида углерода .....	1556
VI. Циклическое окисление и восстановление .....	1558

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительная конденсация метана в  $C_2$ -углеводороды, открытая в 1981–1984 гг., является одной из наиболее быстро развивающихся и перспективных областей катализа. Ежегодно публикуется около сотни статей по катализаторам, механизму, особенностям протекания этой реакции. Опубликован ряд обзоров [1–7].

В настоящее время имеется целый ряд каталитических систем, проявляющих активность и селективность в окислительной конденсации метана. Химические закономерности подбора катализаторов окислительной конденсации не вполне выяснены. Наиболее активны и селективны оксиды непереходных металлов I–IV групп, т.е. оксиды металлов с внешними *sp*-электронами. Высокие и устойчивые выходы  $C_2$ -продуктов отмечаются на  $PbO$ , нанесенном на  $Al_2O_3$  или  $MgO$ ; на ряде оксидов редкоземельных металлов, особенно на  $Sm_2O_3$ ; на  $BaO_2$ , на  $Li/MgO$ . Большинство оксидов переходных металлов катализирует глубокое окисление метана. Из оксидов переходных металлов по невыясненной причине активны и селективны оксиды марганца, но не в чистом виде, а в соединениях.

Ряд авторов отмечает существование некоторых предельных выходов  $C_2$ -углеводородов [8, 9]. Согласно Маккарти [9], предельный выход  $C_2$ -углеводородов составляет ~26%. С ростом конверсии метана уменьшается селективность. На большинстве изученных катализаторов выход ниже этого значения. Другие авторы [8] приводят несколько более высокие предельные выходы – около 30%. В литературе отмечались и более высокие выходы: 30,8% на  $Li\text{-}Mn\text{-}Ti\text{-}O$ -катализаторе [10], 31,6% на  $Ce_{1-x}Sr_xYb_xO_3$  [11] и даже 32,3% на  $Li\text{-}Nd\text{-}O/MgO$  [12], хотя в каждом случае необходим тщательный анализ условий получения таких выходов: не являются ли они артефактами. Высокие выходы наблюдались также на некоторых хлорсодержащих системах (об этом см. ниже).

Наиболее высокая скорость реакции получена на  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [4] – 828 мкмоль·с<sup>-1</sup> при 1023 К. Наилучшая температурная область для проведения реакции – 950–1100 К. При более низких температурах происходит глубокое окисление метана. При более высоких температурах наряду с глубоким окислением протекают реакции глубокого катализитического крекинга. Многие катализаторы нестабильны в условиях реакции как из-за потери активного компонента, так и из-за перегревов во время этого экзотермического процесса.

Гетерогенно-гомогенный механизм окислительной конденсации метана, согласно которому при взаимодействии с поверхностью образуются метильные радикалы



а их рекомбинация в газовой фазе ведет к образованию этана



в настоящее время общепризнан [1–7].

Селективность газофазных стадий реакции определяется равновесием



При высоких температурах равновесие (3) сдвинуто влево, и селективность в сторону  $\text{C}_2\text{H}_6$  возрастает. Ниже 873–973 К равновесие (3) сдвинуто вправо и радикал  $\text{CH}_3\text{O}_2$  ведет к глубокому окислению.

Рассмотрение стадийной схемы окислительной конденсации метана для небольших степеней превращения позволило авторам статьи [13] предложить формулу предельной селективности по этану

$$S_{\lim} = \frac{1}{1 + K_3 p_{\text{O}_2} (K_3 p_{\text{O}_2} k_4/k_2 + k_5/k_2)}, \quad (4)$$

где  $k_2$  – константа скорости реакции (2),  $K_3$  – константа равновесия реакции (3),  $k_5$ ,  $k_4$  – константы скорости гомогенных газофазных реакций доокисления  $\text{CH}_3$  и  $\text{CH}_3\text{O}_2$ -радикалов. Формула (4) не учитывает возможных реакций на поверхности катализатора, например глубокого катализитического окисления. При больших степенях превращения могут происходить также неучтенные реакции свободных радикалов в газовой фазе. Окислительное дегидрирование этана приводит к образованию этилена, по-видимому, через промежуточное образование радикалов  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

В стационарных условиях кинетика окислительной конденсации метана описывается уравнением типа Марса–Ван Кревелена, характерным для процессов, протекающих по окислительно-восстановительному механизму

$$r = \frac{k_{\text{в}} p_{\text{CH}_4} k_{\text{ок}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{в}} p_{\text{CH}_4} + k_{\text{ок}} p_{\text{O}_2}}, \quad (5)$$

где  $k_{\text{в}}$  и  $k_{\text{ок}}$  – константы скорости восстановления активных центров метаном и их реокисления кислородом соответственно [3].

Ниже рассмотрены возможные пути повышения эффективности окислительной конденсации метана.

## II. ПОВЫШЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

В соответствии с кинетикой процесса, описываемой уравнением (5), увеличение давления кислорода и метана должно повышать скорость реакции. Что касается селективности, то в соответствии с формулой (4) повышение давления  $\text{O}_2$  должно уменьшать селективность, а повышение давления метана не должно существенно влиять на нее. Однако эти формулы справедливы лишь для малых конверсий. При

больших конверсиях и высоких давлениях соотношение между гетерогенными и гомогенными процессами может резко измениться в сторону последних. При этом может возрасти роль процессов, ведущих к образованию нежелательных продуктов глубокого окисления.

Понижение селективности с ростом давления кислорода действительно наблюдалось рядом авторов [14–16].

В пустом реакторе повышение давления от 0,1 до 0,8 МПа увеличило конверсию  $\text{CH}_4$  от очень малой величины (<1%) до 32,7% при 1073 К и объемной скорости 24  $\text{мин}^{-1}$  [17]. Чтобы уменьшить реакции в газовой фазе, авторы работы [18], изучавшие влияние давления на окислительную конденсацию метана на  $\text{Li/MgO}$ -катализаторе, заполнили пустой объем за катализатором малоактивным  $\text{MgO}$ . В таких условиях конверсия  $\text{CH}_4$  возросла с ростом давления от 28,1 до 34,3%, селективность в  $\text{C}_2$ -углеводороды уменьшилась от 41,1 до 36,0%, в том числе в сторону  $\text{C}_2\text{H}_6$  – от 20,1 до 10,1%, а в сторону  $\text{C}_2\text{H}_4$  возросла от 20,5 до 26,3%, отношение  $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{C}_2\text{H}_6]$  в продуктах реакции выросло от 1,0 до 2,62, несколько вырос выход  $\text{CO}$ , а выход  $\text{CO}_2$  не изменился.

Повышение селективности в сторону  $\text{C}_2\text{H}_4$  с ростом давления отмечается и в других работах [19, 20]. Выход  $\text{C}_2\text{H}_4$  растет, даже превышает выход по равновесию  $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ , т.е. главную роль играют кинетические факторы.

Таким образом, повышение давления положительно влияет в основном на вторую стадию процесса – на окислительное дегидрирование этана до этилена.

Отметим еще, что рост давления может положительно влиять на первую стадию процесса – на образование молекулы  $\text{C}_2\text{H}_6$  при рекомбинации метильных радикалов с участием третьей молекулы  $M$ . Как показано в [21], в высокопористых катализаторах типа  $\text{MgO}$  или  $\text{Li/MgO}$  реакция (2) практически не протекает внутри зерен катализатора. Причиной этого является диффузия образовавшихся частиц  $\text{CH}_3$  в кнудсеновском режиме, когда эти частицы практически не сталкиваются друг с другом и с молекулой  $M$ , а взаимодействуют с поверхностью, на которой подвергаются, по-видимому, глубокому окислению. В результате в образовании  $\text{C}_2\text{H}_6$  участвуют лишь наружные слои катализатора. С ростом давления вероятность тройных столкновений по реакции (2) увеличивается и соответственно выход  $\text{C}_2$ -углеводородов растет. Та же причина объясняет и наблюдавшееся некоторыми авторами [22, 23] уменьшение активности и селективности в окислительной конденсации метана с ростом удельной поверхности, т.е. уменьшение удельной поверхности и рост давления в этой реакции действуют в одну и ту же сторону.

### III. ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА

Водяной пар образуется как при окислительной конденсации, так и при глубоком окислении метана. В стадиях восстановления и окисления катализатора вода может отрицательно влиять на катализ, блокируя активные центры.

Тем не менее наблюдалось и обратное – увеличение конверсии метана с ростом давления водяного пара при постоянной селективности [24, 25]. Отмечалось также перераспределение продуктов окислительной конденсации в сторону  $\text{C}_2\text{H}_4$  на  $\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_x$ ,  $\text{PbO}-\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2-\text{MgO}$  [26]. Таким образом, водяной пар влияет, по-видимому, на гетерогенные, а не на гомогенные стадии процесса.

При высокой температуре (> 1000 К) в присутствии водяного пара на оксидных катализаторах происходит паровая конверсия метана. Авторы статьи [27] наблюдали образование  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  (последние в меньшем количестве, чем  $\text{H}_2$ ) при взаимодействии метана и водяного пара на  $\text{CaO}$ -катализаторе.

Наиболее интересные результаты получены в работе [28]. При низкой температуре (873 К и ниже) на  $\text{Ca-Ni-K}$ -оксидном катализаторе для смеси  $[\text{CH}_4]:[\text{O}_2]:[\text{H}_2\text{O}] = 3:1:6,5$  при атмосферном давлении наблюдалась 100%-ная селективность в образовании

углеводородов при конверсии ~10% за один проход. Прогрев в кислороде увеличил активность и селективность. После одного часа активации была получена смесь, состоящая из 38%  $C_2H_4$ , 48%  $C_2H_6$ , 5,3%  $C_3H_8$ , 5,6%  $C_3H_6$ , 2,8% углеводородов  $C_4$ . Если заменить водяной пар на гелий, активность быстро падает, т.е. катализатор стабилен в водяном паре. По данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии, на поверхности катализатора образуется  $Ni(OH)_2$ , в объеме – никелат кальция (с зарядом никеля > 2+). Образование карбонатов приводит к снижению активности катализатора.

В другой статье тех же авторов [29] приведены данные длительных испытаний, подтвердившие полученные ранее результаты. Отмечается необычно низкая энергия активации  $E$  окислительной конденсации метана: 84 кДж/моль, что значительно ниже энергии активации глубокого окисления (~250 кДж/моль). На большинстве исследованных катализаторов более высокотемпературной окислительной конденсации метана (без водяного пара) наблюдалось как раз обратное явление:  $E$  окислительной конденсации была выше  $E$  глубокого окисления [3]. Наиболее активный и селективный катализатор реакции в присутствии водяного пара имел состав  $Ca_3NiK_{0,1}O_x$ . Значительную активность и селективность показал ниже катализатор  $CaK_{0,1}O_x$ , что указывает на необязательность присутствия переходного металла (никеля) в катализаторе. Последний действует как промотор.

Механизм этой низкотемпературной конденсации метана пока неясен. Авторы работы [29] отмечают возможное протекание паровой конверсии метана с образованием синтез-газа  $CO + H_2$  и последующего синтеза Фишера–Тропша, т.е. чисто гетерогенных реакций. Распределение продуктов реакции –  $C_1:C_2:C_3:C_4$ -углеводородов – в какой-то степени напоминает распределение Шульца–Флори. Авторы указывают на возможное влияние углеродных частиц на процесс синтеза углеводородов. Это подтверждается также экспериментами с  $^{13}CH_4$ . Водяной пар не участвует непосредственно в синтезе, но оказывает косвенное влияние, вероятно, за счет образования  $OH$ -групп на поверхности. Авторы отмечают также, что  $CaK_{0,1}O_x$  является очень хорошим катализатором паровой газификации графита при относительно низких температурах с образованием  $H_2$  и  $CO$  [30].

Пока не проведены определения радикальных продуктов над катализатором, не следует отбрасывать и возможные объяснения влияния водяного пара на гомогенные стадии процесса. Большие концентрации гидроксильных радикалов наблюдались при окислении метана на платине [31]. Под действием кислорода происходило гидроксилирование молекулярно-адсорбированной воды на  $Ag(110)$  и  $Cu(100)$  с промежуточным образованием  $O_2^-$  [32]. Наблюдавшаяся в [33] при реокислении восстановленного метаном  $Li/MgO$ -катализатора реакция



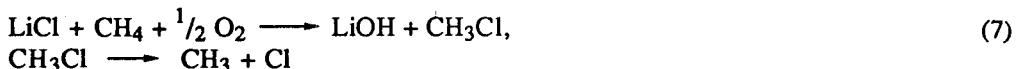
возможно, также протекает через промежуточное образование  $OH^-$  или  $HO_2^-$ -радикалов.

Особенности низкотемпературного окисления метана, отмеченные в работах других исследователей, вероятно, также связаны с влиянием водяного пара и  $OH$ -групп. Известно, что вода сильно влияет на кислотные свойства поверхности. Авторам работы [34] удалось провести на катализаторе 4,3%  $Na^+/ZrO_2$  при 873 К окислительную конденсацию метана с 26,5% конверсии и 52,8% селективности в  $C_2$ -углеводороды. На суперкислоте  $SO_4^-/ZrO_2$  водяной пар при 873 К сильно увеличил превращение смеси  $CH_4 + O_2$  в кислородсодержащие продукты (до 16,2% при конверсии 10,8%). В работе [35] показано, что железофосфатный катализатор ( $Fe/P = 0,6$ ) на носителе и без носителя работает уже при 850 К (выход  $C_2$ -углеводородов до 8%). Однако активность этого катализатора была очень нестабильной, наблюдалась ее

потеря и восстановление после подогрева при 973 К. Хотя авторы статьи [35] и не отмечают связь наблюдаемых эффектов с действием водяного пара, тем не менее наблюдаемое явление очень похоже на аналогичные эффекты для Ni–Ca–K–O-катализатора в присутствии водяного пара [29]. Там также наблюдалась неожиданная дезактивация катализатора с восстановлением активности после прогрева.

#### IV. ВЛИЯНИЕ ХЛОРА

В присутствии хлорсодержащих соединений как в катализаторе, так и в газовой фазе удается значительно повысить выход продуктов окислительной конденсации метана. Впервые это было показано в работах Отсуки с соавт. [14, 36, 37]. Добавки LiCl, NaCl, KCl, CsCl, а также LiBr наносились на MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>, NiO<sub>y</sub>/SiO<sub>2</sub> и другие катализаторы. Для катализатора 2% NaCl/MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> при 1023 К и 90 кПа получена конверсия CH<sub>4</sub> 46,8%, селективность в C<sub>2</sub>-углеводороды 66% и выход 31,6%, что на 8–10% превышает выход C<sub>2</sub> на том же катализаторе без NaCl. В [14] предположено, что LiCl и NaCl действуют как промоторы за счет образования атомов хлора, которые далее приводят к дополнительному образованию метильных радикалов



и далее газофазные реакции рекомбинации метильных радикалов (2) и газофазные реакции с участием атомов хлора



Хлорирование метана – важный промышленный процесс получения хлорзамещенных метана. При 1000–1200 К оно протекает по цепному механизму с образованием CH<sub>3</sub>Cl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl и этана. Лимитирующей стадией является отщепление атома H от CH<sub>4</sub> с энергией активации 16 кДж/моль. В некоторых экспериментах с хлорсодержащими добавками [38] в продуктах реакции метана с хлором не детектируется HCl. Это дало основание предположить, что HCl постоянно удаляется от системы по реакции



с регенерацией атомов хлора – активных центров цепной реакции.

Добавление цеолита ZSM-5 к катализаторам MnO<sub>x</sub> + NaCl или NiO<sub>y</sub> + LiCl приводит к синтезу ароматики [38].

Другие исследователи [39–43] наблюдали увеличение селективности в сторону C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и особенно в сторону C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при добавлении хлоридов к оксидным катализаторам. Образование хлора ускоряется в присутствии воды в процессе гидролиза



или окислительного превращения на CaO + CaCl<sub>2</sub> [9]



Введение водяного пара в реакционную смесь на CaCl<sub>2</sub> вызывает увеличение выхода C<sub>2</sub>-углеводородов и CH<sub>3</sub>Cl, а также увеличение отношения [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>]. Высокая селективность образования этилена обусловлена высокой эффективностью дегидрирования C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> в C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в присутствии хлора по сравнению с дегидрированием C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> под действием только O<sub>2</sub>. Наблюдаются также уменьшение скоростей глубокого окисления CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>-углеводородов по сравнению с чистыми оксидами, что позволяет достичь более высокой селективности в образовании этилена. В работе [41] показано,

что хлор инициирует газофазные реакции внутри слоя катализатора  $\text{SmCl}_3$  или  $\text{SmOCl}$ . Реакции за слоем увеличивают горение метана.

Введение  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в газовую фазу на  $\text{BaCO}_3/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  увеличивает выход  $\text{C}_2$ -продуктов почти в два раза. Это увеличение выхода вызвано главным образом увеличением селективности от 36 до 60%, в то время как конверсия немного снижается. Если постоянно добавлять  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  в количестве 10 ppm к газовому потоку, выход  $\text{C}_2$ -углеводородов остается постоянным в течение длительного времени. Очень высокое отношение  $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{C}_2\text{H}_6] = 10,2$  было получено в этих условиях на  $\text{BaCO}_3/\text{TiO}_2$  [43].

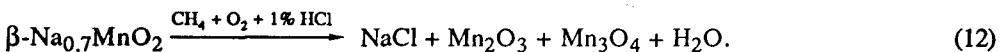
Кинетический анализ гетерогенно-гомогенной схемы получения  $\text{C}_2$ -углеводородов с участием  $\text{Cl}_2$  показал [40], что  $\text{C}_2$ -углеводороды преимущественно образуются при низких концентрациях хлора меньше  $10^{-10}$  моль/см<sup>3</sup>; при более высокой концентрации хлора образуется  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Оценка концентрации радикалов  $\text{CH}_3$  на основе сопоставления экспериментальных скоростей образования продуктов и известных констант скоростей элементарных реакций дала завышенные значения. Увеличенные концентрации радикалов, возможно, существуют над катализатором в слое толщиной порядка размера длины свободного пробега частиц.

Согласно [43], хлор выполняет три функции в окислительной конденсации метана: 1) увеличивает конверсию  $\text{CH}_4$  за счет увеличения числа активных центров катализатора, например за счет превращения поверхностных солевых центров – карбонатов, алюминатов, титанатов – в хлориды; 2) уменьшает число центров глубокого окисления; 3) увеличивает отношение  $[\text{C}_2\text{H}_4]/[\text{C}_2\text{H}_6]$  (иногда до 10). Атомы щелочных металлов, присутствующие в хлоридах, также способствуют ингибированию глубокого окисления.

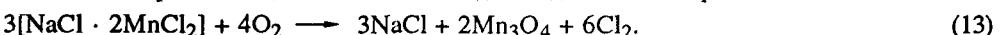
Особенно много работ проведено с добавлением хлоридов к Mn-содержащим катализаторам [14, 36, 37, 39, 44–57]\*. В некоторых был достигнут очень высокий выход  $\text{C}_2$ -углеводородов. Например, на 13%  $\text{NaCl} - 17\%$   $\text{MnO}_x/\text{SiO}_2$ -катализаторе при 1123 К были получены: конверсия по  $\text{CH}_4$  45,8%, селективность по  $\text{C}_2$ -углеводородам 74,7%, т.е. выход  $\text{C}_2$ -углеводородов 32% при времени контакта 0,5 с и отношении  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 2$  [52]. На катализаторе  $\text{LiCl} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$  (5:7:13) при 1023 К и отношении  $[\text{CH}_4]/[\text{O}_2] = 3:1$  селективность составила 80%, выход  $\text{C}_2$  33,9% [53].

Активность хлорсодержащих катализаторов уменьшается в процессе работы из-за потери хлора. Она может быть восстановлена путем введения в газовую фазу хлорсодержащих добавок:  $\text{HCl}$  [48, 51],  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [54],  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [40, 55, 56],  $\text{CCl}_4$  [57]<sup>\*</sup>,  $\text{Cl}_2$  [55]. Эти добавки восстанавливают содержание хлора в катализаторе.

В работе [58] изучен фазовый состав  $\text{Na}-\text{Mn}-\text{O}/\text{SiO}_2$ -катализатора, обработанного хлорсодержащей реакционной смесью. Образуется многофазная оксигалогенидная система, содержащая  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ .



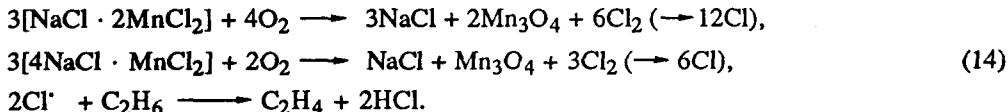
Фазовые превращения этого катализатора подробно изучены на примере окислительно-дегидрирования этана в этилен методом рентгенофазового анализа *in situ*. Начальный хлористый катализатор содержал фазу переменного состава  $\text{NaCl}\cdot x\text{MnCl}_2$ . Во время реакции  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$  наблюдался непрерывный рост интенсивности линий, относящихся к фазе  $\text{NaCl}$ , появляется оксид и выделяется хлор



Сопоставление скоростей образования фазы  $\text{NaCl}$  (с потерей хлора) и этилена пока-

\* См. также Ahmed S., Moffat J.B. // J. Catalysis. 1989. V. 118. N 2. P. 281; 1190. V. 121. N. 2. P. 408; 1990. V. 125. N 1. P. 54.

зывает соответствие этих величин. Скорости, выраженные в молях в минуту, довольно близки друг другу. Следовательно, генерация хлора происходит в результате окислительно-восстановительной реакции окисления HCl (процесс Дикона):



Этилен образуется также в процессе, параллельном процессу (14), при взаимодействии  $\text{C}_2\text{H}_6$  с поверхностными центрами, содержащими  $\text{Mn}^{4+}$ . Температурно-программированное исследование показало, что количество кислорода, выделяющегося из оксидного катализатора, в 4 раза больше количества кислорода, десорбированного из соответствующего оксигалогенидного катализатора. Этот слабо связанный кислород, по-видимому, ответственен за глубокое окисление и уменьшает селективность процесса. Селективность резко возрастает при удалении кислорода. Добавление HCl регенерирует смешанную Na-Mn-Cl-фазу.

Однако в опубликованных исследованиях встречается и другое мнение – о чисто гетерогенном пути образования  $\text{C}_2\text{H}_4$  на хлоридных катализаторах. Например, авторы работы [59] наблюдали на 65%  $\text{LiCl}/\text{MgO}$  селективность в конверсии  $\text{CH}_4$  до этана 40,9%, а селективность в превращении этана в этилен 70,2% при конверсии 75–79%, однако активность постепенно уменьшалась из-за удаления хлора из катализатора в результате реакции с  $\text{H}_2\text{O}$ . Катализатор  $\text{LiCl}/\text{Dy}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  еще более активный и стабильный [60]. По мнению авторов статьи [59, 60], присутствие хлора на поверхности катализатора предотвращает адсорбцию  $\text{CO}_2$  и изменяет активность центров  $\text{O}^-$  таким образом, что они становятся способными активировать более слабую C–H-связь в этане, но еще не способны активировать более прочную C–H-связь в этилене (т.е. для глубокого окисления).

Слоистые галогениды  $\text{MBi}_3\text{O}_4\text{X}_2$ , где M=Li, Na, K, Ag, Pb, Cd, а X=Cl, Br, в условиях катализа относительно стабильны. Однако их активность и селективность не очень высоки, выход  $\text{C}_2$  не выше 19,4%. Бромиды несколько более активны, чем хлориды [61, 62]. В работе [63] изучены так называемые фазы Арпе  $\text{M}_{24}\text{O}_{31}\text{Cl}_{10}$ , где M=Bi, La, Sm. Эти фазы исключительно стабильны по отношению к уносу хлора и имеют слоистую структуру, но очень мало активны.

Чистые хлориды магния, кальция, стронция, бария, калия при 1023 К селективны в образовании  $\text{C}_2\text{H}_6$ , но неселективны в образовании  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Более селективны смешанные хлориды  $\text{LiCl}/\text{MnCl}_2$ , и  $\text{NiCl}_2/\text{MnCl}_2$ , в условиях катализа они превращаются в смесь хлоридов и оксидов  $\text{MnO}_x$ , которая более селективна [64].

На расплаве  $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3\cdot\text{LiCl}$  при 1023 К получены следующие показатели: конверсия 18%, селективность по  $\text{C}_2$  35,8% и выход 6,4%, в том числе только 1,4%  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Добавление  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в газовую фазу увеличило селективность в сторону  $\text{C}_2\text{H}_4$  до 100%, если отнести ее к  $\text{C}_2$ -продуктам [65].

Следует отметить, что агрессивность галогенов может сильно препятствовать практическому осуществлению реакций с участием галогенсодержащих добавок, несмотря на значительное увеличение активности и селективности.

## V. ВЛИЯНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Ряд исследователей отмечают положительное влияние  $\text{CO}_2$  на селективность и отрицательное на активность катализаторов окислительной конденсации метана.  $\text{CO}_2$  образует поверхностные карбонаты на катализаторах с основными свойствами. Эти карбонаты уменьшают число активных центров и, следовательно, уменьшают активность катализаторов в окислительной конденсации, но в еще большей степени

уменьшают активность в глубоком окислении, за счет чего селективность возрастает [66, 67].

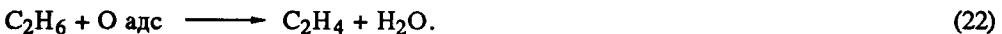
Равновесие разложения щелочноземельных карбонатов  $\text{MCO}_3 \rightleftharpoons \text{MO} + \text{CO}_2$  при атмосферном давлении осуществляется при температуре, близкой к температуре окислительной конденсации метана. В условиях катализа наблюдалось покрытие  $\text{CaO}$  слоем  $\text{CaCO}_3$  [68], а  $\text{SrO}$  – слоем  $\text{SrCO}_3$  [69]. При этом наблюдалась дезактивация катализатора с одновременным увеличением селективности. Аналогичные эффекты отмечены для катализатора  $\text{Li}/\text{MgO}$  [70]. Увеличение селективности под действием  $\text{CO}_2$  наблюдалось также для катализаторов окислительного дегидрирования этана [71].

При более высоких температурах  $\text{CO}_2$  может участвовать в окислительном дегидрировании в качестве окислителя. Это впервые детально рассмотрено в работе Аики и Ниишиямы [72]. Свободные энергии взаимодействия  $\text{CO}_2$  с метаном и этаном  $\Delta G$  (кДж/моль) при 1073 К приведены ниже



Для первых трех процессов значения  $\Delta G$  отрицательны, для пятой реакции – положительно. Все реакции эндотермичны. Равновесный выход  $\text{C}_2\text{H}_6$  даже по реакции (19) должен быть при 1073 К равен 13%; это достаточно высокое значение. Равновесный выход  $\text{C}_2\text{H}_4$  по реакции (18) 57%. Используя смесь  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$ , можно получить более высокий выход  $\text{C}_2$  и кроме того превратить окислительную конденсацию метана в термонейтральный процесс, т.е. решить проблему отвода тепла при окислительной конденсации метана с помощью кислорода.

Авторы статей [72, 73] изучили ряд оксидных катализаторов окислительной конденсации метана. Их свойства сравнивались в двух смесях: 1)  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$  (100:1) и 2)  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{O}_2$  (100:100:1). Оказалось, что катализатор с умеренной основностью показал даже более высокий выход  $\text{C}_2$ -углеводородов по сравнению с выходом в смеси  $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ . Например, на 50%  $\text{PbO}-\text{MgO}$  выход  $\text{C}_2$  в первом случае был 3,28%, а во втором случае 4,37%; на  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{CeO}_2$  выходы были 2,2 и 3,5% соответственно. На основе этих результатов пришли к заключению [72], что в окислительном дегидрировании углеводородов участвуют атомы кислорода, отщепленные от  $\text{CO}_2$ .



Эксперименты с меченными молекулами  $^{13}\text{CO}_2$  и  $^{12}\text{CD}_4$  [74] показали, что появляются  $^{13}\text{CO}$  и  $^{12}\text{C}_2\text{D}_6$ . Это означает, что весь  $\text{CO}$  образуется только из  $\text{CO}_2$ , а не за счет дальнейшего окисления углеводорода. В отсутствие углеводорода  $\text{CO}_2$  на катализаторе полностью нереакционноспособен. Для инициирования реакции необходимо начальное количество этана. По-видимому, превращение  $\text{CO}_2$  осуществляется путем обратной реакции – конверсии водяного газа



за счет водорода, образующегося при газофазном дегидрировании этана, с промежуточной диссоциативной адсорбцией (20). Таким образом, механизм активации метана и этана не отличается здесь от механизма активации с помощью одного только кислорода.

На чистом MgO в основном происходит образование синтез-газа по реакции (17), на PbO – реакции (15) и (16), на PbO–MgO преимущественно протекают реакции окислительной конденсации (18) и (19). Добавка O<sub>2</sub> способствует реакциям (18) и (19) и подавляет реакции (15) и (16). Катализаторы с сильными основными центрами, например Li/MgO, Li/ZnO, показывают худшие результаты в смеси CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> по сравнению с CH<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> и быстро дезактивируются [74].

Реакция (17) протекает в основном при более высоких температурах. На катализаторах Mn–BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn–CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> эта реакция, например, идет выше 1173 К [75].

Изучение окислительного дегидрирования этана в этилен с помощью CO<sub>2</sub> [76–78] показало, что наиболее активные и стабильные системы для активации CO<sub>2</sub> и углеводорода основаны на оксидах марганца. На катализаторе 17% MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> селективность образования C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> составила 54%, на 5,5% Cr – 17% MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> она увеличилась до 65,4%, а при добавлении 1,5% K<sub>2</sub>O селективность растет до 76,8% при конверсии C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и CO<sub>2</sub> соответственно 82,6% и 52,3%. Выход C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на последнем катализаторе был 55,7% при C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/CO > 1.

Изучение фазового состава K–Cr–MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>-катализатора методом рентгенофазового анализа *in situ* [76, 77] показало, что наблюдаемая вначале фаза Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в условиях реакции восстанавливается до MnO. То же самое наблюдается для катализаторов MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> и Fe–MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> [78]. Добавление второго оксида переходного металла – железа или хрома, – по-видимому, создает межфазную границу, облегчающую окислительно-восстановительный процесс. Окисление поверхности осуществляется как с помощью CO<sub>2</sub>, так и O<sub>2</sub>. Но кислородная емкость при окислительном дегидрировании с помощью CO<sub>2</sub> на K–Cr–MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> была значительно (в 8 раз) меньше, чем при использовании O<sub>2</sub>.

Кинетика окислительного дегидрирования этана описывается уравнением

$$r = \frac{k_1 p_{C_2H_6} k_2 p_{CO_2}}{k_2 p_{CO_2} + k_3 p_{CO}}. \quad (24)$$

Селективность в образовании C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с ростом отношения [CO<sub>2</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] сначала растет, затем достигает постоянного значения при [CO<sub>2</sub>]/[C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>] > 2,5. Такая закономерность изменения селективности существенно отличается от изменения селективности под влиянием O<sub>2</sub> на окислительное дегидрирование CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, для которого характерно уменьшение селективности с ростом p<sub>O<sub>2</sub></sub> (см. уравнение (4)). Рост степени окисления поверхности с ростом p<sub>CO<sub>2</sub></sub>, возможно, тормозит глубокий крекинг C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Полученные результаты показывают принципиальную возможность реализации окислительного дегидрирования CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> с помощью смеси двух окислителей O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> по термонейтральной схеме. Наблюдавшееся в [72–74] увеличение выхода C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> в окислительной конденсации метана с помощью CO<sub>2</sub>, вероятно, обусловлено непрерывным сдвигом равновесия (19) с удалением этана по реакции (18). Можно ожидать даже более высоких выходов C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, чем это было получено в [72–74].

## VI. ЦИКЛИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ

Кислород уменьшает селективность окислительной конденсации метана (см. уравнение (4)), поэтому многие исследователи пытались провести реакцию в отсутствие кислорода в газовой фазе. В одной из первых работ [79] получили значительные выходы C<sub>2</sub>-углеводородов путем попаренного восстановления катализатора метаном и последующего его реокисления кислородом. Попаренное восстановление и окисление в значительной степени решит также проблему теплоотвода. Наиболее активным катализатором был MnO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Компания «Арко» подробно изучила такой циклический процесс. Нанесенные оксиды марганца, индия, галлия, сурьмы, олова, висмута, празеодима в циклическом процессе оказались более активными, чем в непрерывном. Селективность достигала 10–15% [80]. Дальнейшее исследование [80–83] подтвердило высокую активность и селективность марганецсодержащих систем и позволило улучшить их путем модифицирования. Стабильным оказался катализатор 15%  $MnO_x$  + 5%  $Na_4P_2O_7/SiO_2$ . При 1123 К в последовательных двухминутных импульсах  $CH_4$  и  $O_2$  был получен выход  $C_2$ -углеводородов 17% (селективность 77% и конверсия 22%); при 1073 К и низкой конверсии селективность приближалась к 100% [81]. На  $Li-B-Mn-Mg-O$ -катализаторе было проведено 30 000 циклов почти без потери активности. На основе этих экспериментов компания «Арко» построила пилотную установку [84]. Компания «Бехтель» предложила усовершенствованную пилотную установку для циклического процесса с восстановлением катализатора в псевдоожженном слое [85].

Катализатор  $Mn-O/Al_2O_3$  был значительно менее селективен, чем  $Mn-O/SiO_2$  [85]. Его фазовый состав непрерывно изменяется при окислении и восстановлении. При взаимодействии  $MnO_x/SiO_2$  с  $CH_4$  наблюдалось восстановление  $Mn_3O_4$  до  $MnO$ , соответствующее удалению 0,33 г-атом кислорода на 1 г-атом марганца.

Изучение восстановления катализаторов  $PbO/Al_2O_3$  и  $PbO/MgO$  в циклическом режиме показало, что при восстановлении удаляется до 23% кислорода  $PbO$ , оставшийся металлический свинец превращает  $CH_4$  в основном в  $C_2H_6$  [86]. Этот результат в некоторой степени противоречит данным рентгенофотоэлектронной спектроскопии [87], согласно которым на 0,4%  $PbO/MgO$  фазы  $Pb$  не образуется, а также данным работы [33], показавшим, что восстановление  $PbO$  до  $Pb$  ведет главным образом к окислению  $CH_4$  до  $CO_2$ .

Активным катализатором в циклическом процессе был также 4%  $Na/Pr_6O_{11}$  [84]. Он показал при 1073 К конверсию 21% и селективность 76%. Селективное получение  $C_2$ -углеводородов в циклическом процессе было реализовано на катализаторе  $Li/NiO/TiO_2$ ; в то же время на  $Li/TiO_2$  получались только  $CO$  и  $CO_3$  [88]. Чистые оксиды  $Mn_2O_3$  и  $MnO_2$  эффективно функционируют в циклическом окислительно-восстановительном режиме, но даже малые добавки кислорода к метану приводят к глубокому окислению [5]. Относительно высокие выходы  $C_2$ -углеводородов в циклическом режиме наблюдались и на  $Li/MgO$ -катализаторе [89].

Найдено, что лучшими катализаторами для циклического окислительно-восстановительного режима являются системы, содержащие оксиды переходных металлов и восстанавливаемые оксиды редкоземельных металлов. Их емкость по кислороду, по-видимому, достаточно высока, и в то же время отсутствие слабосвязанного кислорода на поверхности предотвращает глубокое окисление.

Селективность таких катализаторов, как  $In_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Li/MgO$  в циклическом режиме также достаточно высока, однако емкость по кислороду значительно ниже [5, 79, 81, 90].

Окислительное дегидрирование  $CH_4$  [75] и  $C_2H_6$  [76, 77] с помощью  $CO_2$  также изучено в циклическом попеременном режиме. Селективность выше, но кислородная емкость значительно ниже, чем в случае, когда в качестве окислителя использовался кислород. Скорость окислительного дегидрирования на  $K-Cr-MgO_x/SrO_2$ -катализаторе возрастает при введении хрома. Согласно [76, 77], межфазная граница между  $MnO_x$  и  $CrO_y$  облегчает реокисление катализатора.

Разновидностью раздельного осуществления процесса является использование мембран, проницаемых для кислорода. Преимуществом такого процесса может быть возможность конденсации в отсутствие или при малом давлении кислорода.

В работе [91] образование этана на серебряной мемbrane, когда  $O_2$  находится на одной стороне мембранны, а  $CH_4$  – на другой, наблюдалось уже при 743 К. Получена 100%-ная селективность при низкой (0,02%) конверсии. Повышение температуры до 953 К позволило увеличить конверсию до 40% при селективности около 40%. Начиная

с 823 К в продуктах появляется также  $C_2H_4$ . Активным является атомарный кислород, диффундирующий к поверхности серебра сквозь мембрану и участвующий в образовании  $C_2$ -углеводородов. Лимитирующей стадией, по-видимому, является диффузия; это подтверждается близостью значений скоростей образования  $C_2$ -продуктов и диффузии кислорода через серебро. Наблюдаемая энергия активации образования  $C_2$ -углеводородов 150 кДж/моль. Авторы работы [91] считают возможным образование  $C_2$ -углеводородов в результате взаимодействия  $CH_4$  с атомарным кислородом в газовой фазе.

Изучены также мембранны из  $PbO$  или  $MgO$  на  $Al_2O_3$  [92],  $PbO/MgO$ /динацерум (керамика) [93] или  $Pd/MgO$ /керамика [94]. В последнем случае катализ протекал при низкой температуре – 553–683 К; даже при 523 К наблюдалась селективность 38% при конверсии 0,45%.

Модифицировать раздельный циклический процесс можно за счет секционного введения кислорода в реактор. Вводили, например, кислород порциями в 4 последовательных реактора [95]. При этом получена значительно более высокая селективность до 80% при 1103 К и конверсия 20% на  $La/MgO$ -катализаторе, когда кислород вводился в равных количествах в каждую из четырех секций. При конверсии 35,7% была получена селективность 62%.

Следует, наконец, отметить реализацию процесса в электрохимическом варианте. Впервые в работе [96] использована электрохимическая ячейка с твердым электролитом 8%  $Y_2O_3/ZrO_2$ , серебряным анодом и  $Ag/Bi_2O_3$ -катодом. Смесь  $CH_4 + O_2$  пропускалась над анодом. Селективность была выше, чем в непрерывном газофазном процессе.

В работах ряда других авторов [97–102] электрохимический процесс был осуществлен при 1023–1123 К с использованием того же твердого электролита  $Y_2O_3/ZrO_2$ . В качестве электродов использовались катализаторы  $La_{0,89}Sr_{0,10}MnO_3$  [97, 100], Au, Pd,  $Ag/Bi_2O_3$  [98], Cu, Ag–Pd, La–Li–O [101],  $LaCoO_3$  [102]. Однако скорости процесса были низкими. Электрохимический вариант пока еще далек от практической реализации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson J.R. // Appl. Catalysis. 1989. V. 47, N 2. P. 177.
2. Lunsford J.H. // Langmuir. 1989. V. 5, N 1. P. 12.
3. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 1. С. 38.
4. Amenomiya J., Birss V., Goledzinowski M. et al. // Catalysis Rev. 1990. V. 32, N 3. P. 163.
5. Lunsford J.H. // Catalysis Today. 1990. V. 6, N 1/2. P. 235.
6. Dubois J.L., Cameron L.D. // Appl. Catalysis. 1990. V. 67, N 1. P. 49.
7. Mackie J.C. // Catalysis Rev. 1991. V. 33, N 1/2. P. 169.
8. Labinger J.A., Ott K.C. // J. Phys. Chem. 1987. V. 91, N 11. P. 2682.
9. McCarty J.G. // New developments in selective oxidation (Rimini, Italy, 1989): Proc. I world congress. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 393.
10. Chen H. // Chinese J. Natural Gas Chem. 1990. V. 4, N 1. P. 13.
11. Machida K., Enyo M. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1990. N 2. P. 1639.
12. In Y. // Acta Physicochim. Sinica. 1990. V. 6. N 6. P. 845–848.
13. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28, № 5. С. 1376.
14. Otsuka K., Hatano M., Lin Q., Morikawa A. // Proc. 8-th Japan-USSR catalysis seminar. Tokyo. 1986. P. 1.
15. Eckstrom A., Lapczewicz J.A. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93, N 13. P. 5230.
16. Roos J.A., Korf S.J., Biermann J.J. et al. // Proc. I world congress «New developments in selective oxidation» (Rimini, Italy, 1989), Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 381.
17. Seleznev V.A., Tulenin Yu.P., Kadushin A.A. et al. // Proc. workshop meet. for  $C_1$ – $C_3$  hydrocarbons conversion. Krasnoyarsk, 1991. P. 20.
18. Тюленин Ю.П., Селезнев В.А., Кадушин А.А. и др. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 4. С. 1023.

19. *Tsay J.S., Davydova N., Traykova-Kolchova M.* // Proc. 7-th intern. symp. on heterogeneous catalysis (Burgas, 1991) / ed. L. Petrov. Vratza, 1991. P. 723.  
 20. *Buyevskaya O.V., Aliev S.M., Sokolovskii V.D.* // Ibid. P. 703.  
 21. Крылов О.В. // Кинетика и катализ. 1992. Т. 33.  
 22. *Iwamatsu E., Aika K.* // J. Catalysis. 1989. V. 117, N 2. P. 416.  
 23. *Chaudhary V.R., Rajput A.M., Akolekar D.B., Seleznev V.A.* // Appl. Catalysis. 1990. V. 62, N 2. P. 171.  
 24. *Matsukata M., Okanari E., Komori K., et al.* // Proc. symp. on methane activation intern. congress on Pacific basin soc. Honolulu, 1989. P. 52.  
 25. Адельсон С.В., Воронцова Т.А., Бобковская Е.Е. // Нефтехимия. 1991. Т. 31, № 6. С. 848.  
 26. *Buyevskaya O.V., Vanina M.P., Sapatinina N.F., Sokolovskii V.D.* // Proc. workshop meet. C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons conversion. Krasnoyarsk, 1991. P. 61.  
 27. *Zhang Z., Baerns M.* // Appl. Catalysis. 1991. V. 75, N 2. P. 239.  
 28. *Pereira P., Lee S.H., Somorjai G.A., Heinemann H.* // Catalysis Lett. 1990. V. 6, N 3/6. P. 255.  
 29. *Rasco J., Pereira P., Somorjai G.A., Heinemann H.* // Ibid. 1991. V. 9, N 5/6. P. 395.  
 30. *Pereira P., Csencsits R., Somorjai G.A., Heinemann H.* // J. Catalysis. 1991. V. 123, N 2. P. 463.  
 31. *Mooney C.E., Anderson L.C., Lunsford J.H.* // J. Phys. Chem. 1991. V. 95, N 16. P. 6070.  
 32. *Carley A.T., Davies R.R., Roberts M.W., Thomas K.K.* // Surface Sci. 1990. V. 238, N 1/3. P. 2467.  
 33. Синев М.Ю., Бычков В.Ю., Корчак В.Н. и др. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1137.  
 34. *Matsuhashi H., Hisazaki T., Aratani K.* // Proc. 9-th Sovjet-Japanese seminar on catalysis (1990, Yuzhno-Sakhalinsk). 1990. P. 33.  
 35. *Annapragada A.V., Gulari E.* // J. Catalysis. 1990. V. 123, № 1. P. 130.  
 36. *Otsuka K., Jinno K., Morikawa A.* // Chem. Lett. 1985. N 5. P. 467.  
 37. *Otsuka K., Komatsu T.* // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1987. N 5. P. 388.  
 38. *Baldwin T.R., Burch R., Squire G.D., Tsang S.C.* // Appl. Catalysis. 1991. V. 75, N 1. P. 153.  
 39. *Shigapov A.N., Novozhilova M.A., Vereshchagin S.N. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 37, N 2. P. 367.  
 40. *Burch R., Squire G.D., Tsong S.C.* // Appl. Catalysis. 1988. V. 43, N 1, P. 109.  
 41. *Burch R., Chalker S., Louder P. et al.* // Appl. Catalysis. 1991. V. A/79, N 2. P. 203.  
 42. *Fujimoto K., Hashimoto S., Asami K.I., Tominaga H.* // Chem. Lett. 1987. N 11. P. 2157.  
 43. *Warren B.* // Catalysis Today. 1992. V. 13, N 3. P. 311.  
 44. Минаев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 7. С. 1686.  
 45. *Wang J., Zhen K., Bi Y.L., Wei Q.* // Proc. Symp. on methane activation. Intern. congress on Pacific basin soc. Honolulu, 1989. P. 68.  
 46. *Yang H., Thyrron F.C.* // Catalysis Today. 1990. V. 6, N 3/6. P. 611.  
 47. Гулиев И.А., Джамалова С.А., Тимакова И.А., Мамедов А.Х. // Труды 9-й Всесоюз. конф. по окислительному катализу. Баку, 1988. С. 64.  
 48. Мамедов А.Х., Гулиев И.А., Гусейнова М.К., Алиев В.С. // Труды 4-й Всесоюз. конф. по кинетике катализитических реакций. Ярославль, 1987. С. 151.  
 49. Мамедов А.Х., Мирзабекова С.Р., Джамалова С.А., Гулиев И.А. // Труды 5-й Всесоюз. конф. по механизму катализитических реакций. М.: Наука, 1990. С. 105.  
 50. Гулиев И.А., Джамалова С.А., Гусейнова М.К., Мамедов А.Х. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 5. С. 1214.  
 51. Гулиев И.А., Мамедов А.Х. // Нефтехимия. 1988. Т. 28. № 6. С. 786.  
 52. Джамалова С.А., Гулиев И.А., Мирзабекова С.Р., Мамедов А.Х. // Там же. 1984. Т. 28, № 6. С. 780.  
 53. *Wang J., Lin Q.* // C<sub>1</sub> Chemistry and Chem. Industry. 1990. V. 4, N 3. P. 401.  
 54. *Bradshaw D.J., Cooler P.T., Jadd R.W., Komodromos C.* // Catalysis Today. 1990. V. 6, N 4. P. 427.  
 55. *Komodromos C.* Цит. по: *Hutchings G.* // Appl. Catalysis. 1988. V. 42, N 1. P. 190.  
 56. *Ohno T., Moffat J.B.* // Catalysis Lett. 1991. V. 9, N 1. P. 20.  
 57. *Ahmed S., Moffat J.B.* // Ibid. 1989. V. 2, N 3. P. 249.  
 58. Мамедов А.Х., Гулиев И.А., Ширяев П.А., Шашкин Д.П. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 5. С. 1214.

59. Conway S.J., Lunsford J.H. // *J. Catalysis*. 1991. V. 131, N 2. P. 513.  
 60. Conway S.J., Wang D.J., Lunsford J.H. // *Appl. Catalysis*. 1991. V. 79, N 1. L 1.  
 61. Ueda W., Thomas J.M. // Proc. 9-th Intern. Congress on Catalysis / Ed M.J. Phillips, M. Ternan. Calgary: Chem. Inst. Canada. 1988. V. 2. P. 960.  
 62. Ueda W., Isazaki T., Morikawa Y., Thomas J.M. // *Chem. Lett.* 1989. N 12. P. 2103.  
 63. Ueda W., Sakai F., Isazaki T. et al. // *Catalysis Lett.* 1991. V. 10, N 1. P. 83.  
 64. Baldwin T.R., Burch R., Craft E.M. et al. // *Appl. Catalysis*. 1989. V. 59, N 2. P. 219.  
 65. Ohtsuka Y., Kawabata M., Tomita A. // *Ibid.* 1989. V. 47, N 2. P. 307.  
 66. Korf S.J., Ross J.A., de Brujin M.A. et al. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1987. N 19. P. 1433.  
 67. Hutchings G.R., Scurrell M.S., Woodhouse J.R. // *Catalysis Today*. 1990. V. 6, N 3. P. 394.  
 68. Peng X.D., Starr P.C. // *J. Catalysis*. 1991. V. 128, N 2. P. 264.  
 69. Aika K.I., Aono K. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. V. 87, N 8. P. 1277.  
 70. Wang J.X., Lunsford J.H. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90, N 22. P. 5883.  
 71. Gaziev R.G., Ukharsky A.A., Fattakhova Z.T. et al. // Proc. 6-th intern. symp. on heterogeneous catalysis. Sofia: BAN, 1987. P. 228.  
 72. Aika K.I., Nishiyama T. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1988. N 1. P. 70; Proc. 9-th intern. congress on catalysis / Ed M.J. Phillips, M. Ternan. Calgary: Chem. Inst. Canada, 1988. V. 2. P. 907.  
 73. Aika K.I., Nishiyama T. // *Catalysis Today*. 1989. V. 4. N 2/4. P. 271.  
 74. Nishiyama T., Aika K.I. // *J. Catalysis*. 1991. V. 122, N 2. P. 346.  
 75. Мамедов А.Х., Мирзабекова С.Р., Нуриев Ш.А. и др. // *Нефтехимия*. 1990. Т. 30, № 1. С. 30.  
 76. Mamedov A.Kh., Shiryaev P.A., Shashkin D.P., Krylov O.V. // Proc. I world congress «New developments in selective oxidation» (Rimini, Italy, 1989). Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 477.  
 77. Мамедов А.Х., Ширяев П.А., Шашкин Д.П., Крылов О.В. // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 31, № 3. С. 625.  
 78. Мамедов А.Х., Мирзабекова С.Р., Нуриев Ш.А. и др. // Труды 5-й Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 185.  
 79. Keller G.F., Bhasin M. // *J. Catalysis*. 1982. V. 73, N 1. P. 9.  
 80. Sofranko J.A., Leonard J.L., Thomas C.A. // *Ibid.* 1987. V. 103, N 2. P. 302.  
 81. Jones C.A., Leonard J.L., Sofranko J.A. // Pat. 4433644 (USA).  
 82. Jones C.A., Leonard J.L., Sofranko J.A. // *J. Catalysis*. 1987. V. 103, N 2. P. 311.  
 83. Sofranko J.A. // *J. Catalysis*. 1988. V. 114, N 1. P. 472; Proc. symp. on methane activation. Intern. chem. congress on Pacific basin soc. Honolulu, 1989. P. 34.  
 84. Gaffney J.A.M., Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. // *J. Catalysis*. 1988. V. 114, N 2. P. 422.  
 85. Fox J.M., Chen T.P., Degen B.D. // *Chem. Eng. Progr.* 1990. V. 86, N 1. P. 42.  
 86. Asami K., Hashimoto S., Shikada T. et al. // *Chem. Lett.* 1986. N 7. P. 1233.  
 87. Agarwal Y.K., Migone R.A., Marcellin G. // *J. Catalysis*. 1990. V. 121, N 1. P. 110.  
 88. Kalenik Z., Miro E., Santamaria J., Wolf E.E. // Proc. symp. on methane activation. Intern. congress on Pacific basin soc. Honolulu, 1989. P. 109.  
 89. Choudhary V.R., Sansare S.P., Rajput A.M., Akolekar D.B. // *Appl. Catalysis*, 1991. V. 69, N 1. P. 187.  
 90. Осиюева З.Г., Плясовая Л.М., Соколовский В.Д. // Труды 9-го советско-японского семинара по катализу. Южно-Сахалинск, 1990. С. 41.  
 91. Аншиц А.Г., Шигапов А.Н., Верещагин С.Н., Шевнин Б.А. // *Кинетика и катализ*. 1990. Т. 30, № 5. С. 1260.  
 92. Haggan J. // *Chem. Eng. News*. 1990. V. 68, N 1. P. 36.  
 93. Omata K., Hashimoto S., Tominaga H., Fujimoto K. // *Appl. Catalysis*. 1989. V. 52, N 1. P. 1.  
 94. Monaddil M., Thangi R.R., Mc Evoy A.J., Kiwi J. // *Catalysis Lett.* 1990. V. 4, N 3. P. 285.  
 95. Chaudhary V.R., Choudhary S.T., Rajput A.M., Rane V.M. // *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* 1989. N 20. P. 1526.  
 96. Otsuka K., Yakayama S., Morikawa A. // *Chem. Lett.* 1984. N 3. P. 339.

97. *Sammels A.F., Frese K.Q., Kirst V.* // Proc. symp. on methane activation. Intern. congress on Pacific basin soc. Honolulu, 1989. P. 34.
98. *Eng D., Shiang P.P., Stoukides M.* // Ibid. P. 54.
99. *Otsuka K., Suga K., Yamanaka L.* // Catalysis Today. 1990. V. 6, N 4. P. 587.
100. *Woldman G.S., Sokolovskii V.D.* // Catalysis Lett. 1991. V. 8, N 1. P. 6.
101. *Belyaev V.D., Bazhin O.V., Sobyanin V.A., Parmon V.N.* // Proc. intern. congress «New developments in selective oxidation», (Rimini, Italy, 1989). Elsevier, Amsterdam, 1990. P. 469.
102. *Nagamoto I.T., Hayashi K., Inoue M.* // J. Catalysis, 1990. V. 126, N 2. P. 671.

Институт химической физики РАН

Дата поступления

8.04.1992 г.

**ROUTES FOR THE IMPROVEMENT OF CATALYSTS EFFICIENCY  
FOR THE OXIDATIVE METHANE CONDENSATION**

*Krylov O.V.*

Possible routes to improve the catalytic activity for the oxidative methane condensation, namely pressure increase, reactional additives of various gases and maintainence of the process in the cyclic redox regime have been discussed. In some cases the yield of C<sub>2</sub>-hydrocarbons has been shown to rise up to 32%.

Bibliography includes 102 references.