

Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы

Н. Я. Усачев, В. В. Харламов, Е. П. Беланова, Т. С. Старостина, И. М. Круковский

НИКОЛАЙ ЯКОВЛЕВИЧ УСАЧЕВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией катализа на редких и рассеянных элементах Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН). Область научных интересов: гетерогенный катализ, переработка углеводородов, каталитические превращения органических соединений.

ВЯЧЕСЛАВ ВАСИЛЬЕВИЧ ХАРЛАМОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Область научных интересов: кинетика каталитических реакций, превращения углеводородов на цеолитных и оксидных катализаторах.

ЕЛИЗАВЕТА ПАВЛОВНА БЕЛАНОВА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Область научных интересов: синтез и исследование катализаторов на основе цеолитов и оксидов, окислительные превращения метана.

ТАТЬЯНА СЕРГЕЕВНА СТАРОСТИНА — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Область научных интересов: катализ на цеолитах и оксидах, превращения углеводородов.

ИЛЬЯ МИХАЙЛОВИЧ КРУКОВСКИЙ — кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Область научных интересов: методы синтеза цеолитных и оксидных катализаторов, превращения ароматических углеводородов, парциальное окисление низших алканов.

119991 Москва, Ленинский проспект, д. 47, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, тел. (495)137-62-52, (495)137-65-18, факс (495)137-53-28, E-mail ny@ioc.ac.ru

Введение

Химия низших алканов представляет собой одно из наиболее интенсивно развивающихся научных направлений [1—8]. В первую очередь это обусловлено необходимостью в большей степени использовать природный и попутный газы в качестве сырья для химической промышленности из-за неизбежного сокращения объемов добываемой нефти. Другой фактор связан со сложностью активации этих высокостабильных углеводородов. Термодинамические ограничения могут быть преодолены за счет использования реакций окисления углеводородов кислородом или соединениями, содержащими активный кислород. Однако при этом возникает проблема, связанная с протеканием реакций глубокого окисления и снижением селективности по целевым продуктам. Эта задача решается путем оптимизации условий парциального окисления и подбора катализаторов с высокой активностью, селективностью и стабильностью.

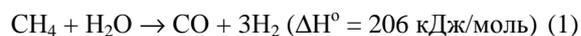
В настоящем обзоре обсуждаются наиболее важные результаты по окислительной переработке низших алканов в синтез-газ и прямой конверсии метана в C₂-углеводороды, что позволяет охарактеризовать совре-

менное состояние этой области химии и перспективы дальнейшего развития.

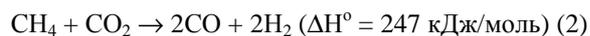
Окислительные превращения C₁-C₄ углеводородов в синтез-газ

Общие сведения

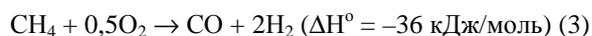
Синтез-газ (смесь CO и H₂) получают из метана путем паровой конверсии (ПКМ):



углекислотной конверсии (УКМ):



и парциального окисления (ПОМ):



Первые две реакции сильно эндотермические, окисление кислородом протекает с выделением небольшого количества тепла.

В промышленности синтез-газ в основном производится паровой конверсией природного газа. Процесс

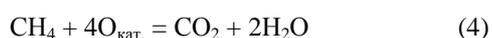
имеет два существенных недостатка: высокое содержание водорода в синтез-газе, что затрудняет его использование, например, в синтезе углеводородов и метанола, и большие энергозатраты. Эти обстоятельства стимулируют создание катализаторов и разработку процессов, сочетающих ПКМ и окисление метана кислородом. Преимущества комбинированных методов состоят в компенсации тепловых эффектов реакций (1) и (3), а также в возможности получения синтез-газа с мольным отношением CO/H_2 , близким к 2.

Все три метода конверсии метана в синтез-газ имеют общие черты: эти высокотемпературные процессы (800°C и выше) протекают в присутствии металлов VIII группы в условиях, близких к равновесным. До сих пор в литературе отсутствуют достоверные сведения о том, что при окислении метана кислородом при низких температурах возможно преимущественное образование CO и H_2 .

Следует отметить, что измерение реальной температуры процессов с большим тепловым эффектом весьма трудная задача. Так, авторы [9] изучили окисление пропана в синтез-газ на никелевой ленте с применением термографии и масс-спектрометрии *in situ*. Комбинация этих методов позволила установить осцилляцию скорости окисления пропана с периодическим изменением температуры катализатора. Дополнительные осложнения при регистрации теплового режима возникают при использовании в качестве катализаторов металлов, нанесенных на носители с низкой теплопроводностью. Выделение тепла при окислении углеводородов может привести к значительному перегреву активных компонентов катализатора (на 100°C и больше). Измерение температуры с помощью термопары, помещенной в слой катализатора, не всегда дает правильные результаты, что стало причиной появления целой серии работ в 1992—1993 гг. по низкотемпературному ($450\text{—}500^\circ\text{C}$) получению синтез-газа из метана при высоких объемных скоростях (см. стр. 35 в [5]). В действительности, температура катализатора, определенная с помощью инфракрасного термометра, была исключительно высокой ($1200\text{—}1300^\circ\text{C}$). Эти обстоятельства следует учитывать и при рассмотрении результатов других работ, в которых говорится о ПОМ при относительно низких температурах [10].

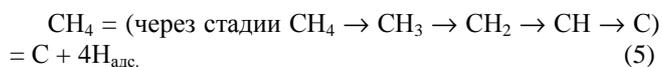
Самыми активными катализаторами всех процессов конверсии метана являются металлы VIII группы (за исключением железа, оксиды которого трудно восстанавливаются). Эти металлы исключительно активны в разложении метана до углерода и водорода. По многочисленным данным именно разрыв связи C—H является ключевой стадией всех трех процессов получения синтез-газа [5, 6, 8]. Современные воззрения предполагают два механизма парциального окисления метана:

1) последовательный механизм — глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O кислородом катализатора (решеточным или адсорбированным) на первой стадии



и последующая паровая и углекислотная конверсия метана по реакциям (1) и (2);

2) прямой механизм — полная диссоциация метана и кислорода на поверхности:



и взаимодействие адсорбированных частиц:



К настоящему времени имеются экспериментальные данные, которые свидетельствуют как в пользу последовательного, так и прямого образования CO и H_2 , и можно говорить о целом ряде факторов, которые влияют на механизм ПОМ. Это природа и состояние катализатора (дисперсность металла, степень его окисления, характер взаимодействия металла с углеродом, кислородом, водородом и носителем), а также условия процесса (соотношение CH_4/O_2 , парциальное давление компонентов реакционной смеси, реальный температурный профиль слоя катализатора и др.).

Многообразие этих факторов и возможность изменения состояния катализатора под действием реакционной среды препятствует проведению четкой границы между механизмами ПОМ. При последовательном механизме возникает вопрос о взаимодействии молекул CH_4 с восстановленными металлическими центрами. Для сохранения «чистоты» последовательного механизма следует допустить очень высокую скорость их окисления газообразным кислородом, чтобы исключить стадию диссоциации метана, которая имеет место в прямом механизме. С другой стороны, преимущественное протекание ПОМ по прямому механизму будет дополнено паровой и углекислотной конверсией метана из-за неизбежного образования H_2O и CO_2 . Весьма вероятно, что ПОМ представляет собой совокупность многих реакций, которые одновременно протекают в гетерогенной системе ($\text{CH}_4 + \text{O}_2$)—катализатор—($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{C}$).

Проблемы парциального окисления углеводородов в синтез-газ и пути их решения

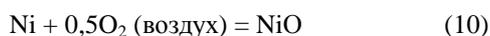
В парциальном окислении углеводородов, как правило, используют чистый кислород, а не воздух, чтобы избежать разбавления синтез-газа азотом. Однако разделение воздуха требует значительных затрат, которые достигают 40% от стоимости синтез-газа [8]. Еще один серьезный недостаток ПОМ заключается во взрывоопасности смесей $\text{CH}_4 + \text{O}_2$. Радикальным решением этих проблем могло бы стать проведение ПОМ в реакторе, стенки которого выполнены из кислородпроводящих мембран.

Масштабные исследования по созданию таких мембран были проведены в США в конце прошлого века

ведущими химическими компаниями и Аргоннской национальной лабораторией. В частности, была показана перспективность сложных оксидов Sr—Fe—Co—O, обладающих электронной и ионной проводимостью [11, 12]. Мембранный трубчатый реактор был изготовлен методом пластической экструзии и испытан при 900 °С в течение 1000 ч. Высокая проводимость кислорода через стенки реактора, внутрь которого подавали метан, обеспечивала 98% конверсию CH₄ при 90% селективности по СО. Имеются и другие примеры мембранных материалов, эффективных в разделении воздуха [6, 8]. В последние годы было показано, что подвижность решеточного кислорода и производительность мембран может быть в значительной степени повышена в наноструктурированных образцах сложных оксидов церия и других редкоземельных элементов, содержащих платину или палладий [13].

В мембранных реакторах для ПОМ имеются очень серьезные проблемы, препятствующие их коммерциализации. Это механическая прочность мембран, которая снижается при высоком градиенте концентрации ионов O²⁻ на границах мембраны, одна из которых контактирует с воздухом, а другая находится в восстановительной среде. Разрушение мембранного реактора может произойти и при герметичном соединении его с металлическими деталями установки, поскольку коэффициенты расширения металла и керамики сильно различаются.

Еще один путь решения проблем, связанных с разделением воздуха и взрывоопасностью смесей CH₄+O₂, заключается в окислении метана решеточным кислородом оксидов металлов. При этом катализатор является переносчиком кислорода и работает в циклическом режиме: после стадии получения синтез-газа восстановленный катализатор окисляют воздухом (реакции (9, 10) на примере оксида никеля). Таким образом, для получения смеси СО+Н₂ не требуется чистый кислород и повышается безопасность процесса.



Суммарный тепловой эффект реакций (9) и (10) будет равен количеству тепла, выделяющегося при ПОМ (36 кДж/моль).

В качестве катализаторов двухстадийного ПОМ предложены различные оксидные системы, содержащие переходные элементы: Ni, Cu, Fe, РЗЭ, Сг и др. [6, 8]. Высокую активность в ПОМ проявил перовскит состава La_{0,8}Sr_{0,2}Co_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-δ}, но процесс осложнялся глубоким окислением метана и коксообразованием [14]. Значительное внимание уделяется оксидным системам, содержащим церий [15—19]. Индивидуальный CeO₂ [15] окисляет метан уже при 600 °С, причем в продуктах реакции наблюдались Н₂ и СО в соотношении 2:1. Модифицирование CeO₂ оксидами Gd и Nd уменьшает коксообразование вследствие снижения температуры окисления [16]. В [17] показано, что на нанесенном катализаторе 10%CeO₂/γ-Al₂O₃ конверсия метана при

870 °С достигает 61% при высокой селективности по Н₂ и СО (89 и 91% соответственно).

Введение благородных металлов в состав церийсодержащих систем оказывает существенное влияние на их активность в окислении метана в отсутствие газофазного кислорода. Авторами [18] установлена зависимость выхода СО и Н₂ от степени восстановления Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃, которую можно контролировать длительностью окислительно-восстановительных циклов. В температурном интервале 550—700 °С изучены катализаторы Pt или Ru, нанесенные на смешанный оксид Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0; 0,2; 0,5) в [19]. Катализаторы с Pt были более активны, чем системы, содержащие Ru. Присутствие ZrO₂ в носителе существенно увеличивает скорость окисления метана, но при этом снижается селективность образования СО и Н₂. На окисленных катализаторах протекало главным образом глубокое окисление CH₄, после частичного восстановления образцов селективность по СО и Н₂ увеличивалась, вплоть до 90%. Это свидетельствует об изменении реакционной способности решеточного кислорода по мере его удаления из оксидной системы. Отметим, что оксиды ZrO₂ и ZrO₂-Y₂O₃ без добавок благородных металлов содержат соответственно 8 и 14% (мол.) кислорода, способного вступить в реакцию с метаном при 900 °С [20].

Очень важна проблема дезактивации катализаторов. Это касается не только ПОМ, но и паровой и углекислотной конверсии. Потеря каталитической активности обусловлена чаще всего спеканием активных компонентов и зауглероживанием катализатора. Образовавшийся углерод представляет собой нанотрубки, рост которых блокирует активные центры и разрушает гранулы катализатора. Предотвратить отложение углерода можно, увеличив долю окислителя в смеси (O₂, Н₂O или СО₂), однако такой подход вызовет нежелательное изменение состава синтез-газа.

Другим решением проблемы является создание стабильных и эффективных катализаторов. Стабильность катализатора будет выше, если скорость окисления углерода больше скорости его образования.

Свойства каталитических систем в значительной степени зависят от способа приготовления. Именно с этих позиций в следующем разделе рассматриваются литературные данные последних лет.

Катализаторы парциального окисления углеводородов в синтез-газ

При разработке катализаторов значительное внимание уделялось системам, содержащим Ni [21—28], Rh [10, 29—32], Pt [29, 33, 34], Pd [35] и Ru [31]. Как было показано в [22], присутствие Се в составе Ni-катализаторов Ce_{1-x}Ni_xO_y (x = 0,05—0,6) повышает их эффективность и стабильность. Наибольший эффект был достигнут при x = 0,4, когда селективность по Н₂ и СО составила 80 и 90% соответственно, причем катализатор проработал без снижения активности 160 часов. На основании данных РФА, ТПВ и РФЭС, полученных для свежих и отработанных образцов, авторы [22] пред-

положили, что в окислительной конверсии метана участвуют ионные пары $\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ и $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^0$. Важную роль в окислении углерода играет кислород решетки, активированный катионами Ce^{+3} .

Отмечено повышение активности металлов на церийоксидных носителях в различных реакциях окисления [36]. Это обусловлено высокой подвижностью кислорода в решетке CeO_2 , которая возрастает при переходе к смешанным оксидам, в частности, к $\text{Ce}-\text{Zr}-\text{O}$ [37, 38]. Сопоставление свойств Pt/CeO_2 , Pt/ZrO_2 и $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ в ПОМ [33, 34] показало, что наиболее активен и стабилен катализатор $\text{Pt}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$. Его способность отдавать кислород обеспечивает высокую скорость окисления углеродистых отложений.

Важным фактором, определяющим каталитическую активность, является дисперсность металлов VIII группы. Твердые растворы $\text{NiO}-\text{MgO}$ [27], нанесенные на металлические пены, активны в ПОМ при высокой объемной скорости газовой смеси $2\text{CH}_4+\text{O}_2$ (до 19 л/г•ч). Скорость накопления углерода на твердых растворах существенно ниже, чем в присутствии порошкообразных оксидов $\text{NiO}-\text{MgO}$ без носителя. Характер взаимодействия активного компонента с носителем может быть изменен путем модифицирования последнего [39]. Катализатор 6% $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ оказался мало активен в ПОМ и быстро дезактивировался, однако после добавления CaO его активность возросла, и конверсия метана не сопровождалась образованием углерода. Наблюдаемые эффекты авторы [39] объясняют тем, что CaO в условиях реакции способствует восстановлению Co_3O_4 , при этом уменьшается размер частиц металлического кобальта и замедляется образование шпинели CoAl_2O_4 . Имеются сведения о стабилизации высокодисперсных частиц Co^0 и Ru^0 матрицей восстановленных перовскитов $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ [40] и $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ru}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ [41], которые показывают высокую стабильность в ПОМ.

Перспективными способами приготовления катализаторов являются твердофазная кристаллизация, золь-гель метод и др. [11]. Способ приготовления носителя (ZrO_2) влияет на активность и стабильность Ni -катализаторов [42]. Были синтезированы три образца: гидротермальным методом, высушиванием и прокаливанием алкоголя в азоте и традиционным осаждением. Первыми двумя методами были получены частицы ок-

сидов, однородные по форме (сферические и стержнеобразные). Нанесенный на них Ni находился в высокодисперсном состоянии, что предотвращало зауглероживание Ni/ZrO_2 катализатора в ходе ПОМ. Применение золь-гель метода для приготовления $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ позволило получить наноразмерные частицы Ni^0 , в отличие от обычной пропитки носителя [43].

Особенности парциального окисления гомологов метана в синтез-газ

Интерес к переработке этана, пропана и других низших алканов в синтез-газ обусловлен их наличием в природном и попутном газах, разделение которых на индивидуальные компоненты нецелесообразно по тем или иным причинам. При подборе катализаторов и оптимизации условий совместной конверсии низших углеводородов особенно остро стоит вопрос о стабильности катализатора, поскольку с переходом к гомологам метана вероятность крекинга алкана и зауглероживания катализатора увеличивается.

В парциальном окислении C_2-C_3 углеводородов также применяют металлы VIII группы [21, 44—73]. Вместе с тем известны и другие каталитические системы, в частности, на основе пентоксида ванадия [74]. В [69] определена относительная реакционная способность метана, этана и пропана в парциальном окислении. Смесь этих углеводородов с кислородом (алкан/ $\text{O}_2 = 0,9$) пропускали через слой катализатора $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, который разогревали со скоростью 10 °С/мин. Оказалось, что температура начала окисления CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 составила соответственно 368, 242 и 178 °С, т.е. с увеличением молекулярной массы углеводорода повышается его реакционная способность. В работе [21] проведено сравнительное изучение парциального окисления метана и пропана на двух катализаторах, содержащих никель и платину. Из табл. 1 видно, что конверсия пропана 88—95% достигается при температурах на 70—100 °С ниже, чем 60—75% конверсия метана.

Проблеме зауглероживания промотированных $\text{NiO}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в ходе конверсии этана посвящена работа [71]. Добавки Li и La существенно снижают скорость отложения углерода: при 850 °С на исходном катализаторе за 5 ч накапливалось 2,5% углерода, на модифицированном количество углерода в тех же условиях снижалось до 0,4%. Промотирование $\text{Ni}-\text{Mg}$ -

Таблица 1

Парциальное окисление метана и пропана [21]

$$V = 620 \text{ л/ч}\cdot\text{г}_{\text{кт}}, \text{O}_2/\text{C} = 0,53$$

Алкан	Катализатор	t, °С	Конверсия алкана, %	Выход H_2 , %	Выход $\text{CO}+\text{CO}_2$, %	S(H_2), %
CH_4	14% $\text{NiO}/13\% \text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$	900	75	64	75	85
	1% Pt/CeO_2	870	60	44	60	75
C_3H_8	14% $\text{NiO}/13\% \text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3$	~800	95	88	92	95
	1% Pt/CeO_2	~800	88	58	72	75

гидротальцита рутением уменьшало отложение углерода на катализаторе с 40 до 6% (масс.) при парциальном окислении пропана при 700 °С в течение 7,5 ч [62].

На разложение алканов влияет наличие в реакционной смеси паров воды. В [58] показано, что в комбинированном окислительно-паровом риформинге пропана катализатор Pt/CeO₂ работает стабильно (полная конверсия пропана при 650 °С и объемной скорости 25000 ч⁻¹). Отложения углерода не наблюдались даже после 100 ч работы. Аналогичное действие паров H₂O наблюдали также при автотермическом окислительном риформинге пропана в присутствии Ni/Al₂O₃ [55].

Задача уменьшения отложения углерода усложняется, если в исходной смеси присутствуют C₁₊ углеводороды. В работе [52] исследовалась возможность получения синтез-газа из смесей CH₄-C₂H₆-CO₂-O₂ и CH₄-C₂H₆-C₃H₈-C₄H₁₀-CO₂-O₂ на катализаторе LiLaNiO/γ-Al₂O₃. Показано, что при использовании метан-этановой смеси не происходит заметного отложения углерода. Переработка смесей, содержащих пропан и бутан, сильно осложнена образованием углерода на стенках реактора. В этом случае предлагается использовать двухстадийную схему, вначале окислять C₃H₈ и C₄H₁₀ до CO₂ при температуре ниже 600 °С, а затем смесь CH₄-C₂H₆-CO₂-O₂ конвертировать на катализаторе LiLaNiO/γ-Al₂O₃ при более высоких температурах.

Рассмотренные примеры показывают, что с усложнением состава сырья для получения синтез-газа проблема зауглероживания катализатора в значительной степени обостряется. Для ее решения необходимы систематические исследования по созданию стабильных катализаторов и оптимизации условий парциального окисления смесей C₁-C₄ углеводородов в синтез-газ.

Прямая конверсия метана в C₂-углеводороды

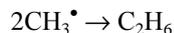
Промышленная переработка метана в ценные продукты (высшие углеводороды, кислородсодержащие соединения) включает стадию разрыва всех связей C—H в молекуле CH₄ с последующим их формированием (синтез Фишера-Тропша, оксосинтез и др.). С начала 80-х годов ведется интенсивный поиск катализаторов для прямого превращения CH₄ в углеводороды C₂₊, были изучены каталитические свойства разнообразных материалов в окислительной конденсации метана (ОКМ). В частности, в ИОХ РАН были разработаны высокоэффективные Mn-содержащие катализаторы ОКМ [1—4].

Механизм окислительной конденсации метана

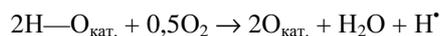
Многочисленные литературные данные [5, 6] свидетельствуют о гетерогенно-гомогенном характере окислительной конденсации метана в присутствии катализаторов. Активация молекул метана протекает на кислородных центрах катализатора с отрывом водорода и образованием метильных радикалов:



Обязательным условием ОКМ является выход радикалов CH₃[•] в газовую фазу, что предотвращает их окисление на поверхности катализатора. В газовой фазе происходит димеризация радикалов CH₃[•] с образованием этана:



Регенерация катализатора включает окисление поверхностных групп O—H кислородом:



Этилен в условиях ОКМ образуется при термическом или окислительном дегидрировании этана. Окислителем может быть кислород катализатора (O_{кат.}) или газофазный O₂.

Среди предложенных катализаторов ОКМ практически отсутствуют системы с переходными металлами, активные в глубоком окислении углеводородов (исключение составляют модифицированные оксиды редкоземельных элементов и марганца). Умеренная окислительная способность катализаторов сочетается с их основностью, что обусловлено необходимостью достаточно быстрой десорбции метильных радикалов в газовую фазу. С этим обстоятельством связана и высокая температура ОКМ (700—800 °С). Отметим, что ОКМ является одним из редких примеров процессов, в которых селективность по продуктам парциального окисления повышается с ростом температуры. Жесткие условия обеспечивают не только выход ключевого интермедиата ОКМ (CH₃[•]) в газовую фазу, но также препятствуют глубокому окислению CH₃[•] кислородом. При наличии O₂ в газовой фазе образуется метилпероксидный радикал:



При относительно низких температурах распад CH₃O₂[•] дает продукты глубокого окисления, что резко снижает селективность по этану.

Следует иметь в виду, что протекание ОКМ возможно и при отсутствии катализатора. Газофазному образованию этана предшествует взаимодействие CH₄ и O₂ с образованием радикалов CH₃[•] и HO₂[•]. По данным авторов настоящего обзора, при 800 °С выход C₂H₆ в пустом реакторе составлял около 5%. Заполнение реактора частицами кварца подавляло газофазную ОКМ, очевидно, из-за гибели метильных радикалов на поверхности кварца. Этот факт является доводом в пользу того, что катализаторы ОКМ не должны иметь очень развитую поверхность. Далее по результатам, полученным в ИОХ РАН, будут рассмотрены зависимости каталитических свойств марганцевых систем от их состава.

Закономерности каталитического действия марганцевых систем

Оксид марганца (Mn₃O₄) в температурном интервале 600—800 °С ускоряет лишь глубокое окисление метана [75, 76]. Нанесенный катализатор 10%Mn/Al₂O₃ имел

очень низкую селективность (S) по C_2 углеводородам — 2,6% при 750 °С и мольном отношении $CH_4/воздух = 0,65$. Замена Al_2O_3 на SiO_2 в катализаторе резко увеличивает выход C_2 -углеводородов (с 0,4 до 6,3% при $S = 31\%$). Следует подчеркнуть, что активность и селективность систем Mn/SiO_2 зависит от содержания Mn и проходит через максимум при $[Mn] = 10\%$ (масс.), что, очевидно, связано с изменением окислительных свойств при взаимодействии оксидов Mn с поверхностью носителя.

В результате изучения влияния щелочных добавок на свойства Mn -катализаторов установлено, что наибольшим промотирующим эффектом обладает Na [77]. При введении 4% Na в 10% Mn/SiO_2 выход C_2 -углеводородов (B_{C_2}) возрастает при 800 °С более чем в 2 раза (с 8 до 16,9%) за счет увеличения конверсии CH_4 (с 16,9 до 23,9%) и селективности (с 48,6 до 70,5%).

Природа щелочного промотора влияет на каталитические свойства. В случае Li -образца также наблюдается рост общей конверсии CH_4 (до 25,4%), однако селективность несколько снижается, и выход C_2 увеличивается только до 11%. Добавки других щелочных металлов (K и Cs) заметно увеличивают S_{C_2} до 53—63%, но одновременно снижают конверсию CH_4 . Щелочное модифицирование Mn/SiO_2 оказывает влияние и на соотношение C_2H_4/C_2H_6 в продуктах ОКМ. Наибольшее содержание C_2H_4 в образующихся C_2 углеводородах (>90%) имеет место на катализаторе (10% $Mn + 4\%Na$)/ SiO_2 .

Обнаружено также промотирующее действие хлоридов в системах Mn/SiO_2 [77]. Фторид натрия (в отличие от CH_3COONa) не оказывает заметного влияния на свойства Mn/SiO_2 . В случае $NaCl$ -содержащего образца наблюдается наибольший (25,8%) выход углеводородов C_2 . Замена $NaCl$ на $NaBr$ в этом катализаторе несколько снижает конверсию CH_4 в C_2 -углеводороды (до 19,2%). Продукты ОКМ, образующиеся на $NaCl$ - и $NaBr$ -содержащих образцах, состоят главным образом из этилена. Согласно [1, 77], повышение эффективности катализаторов обусловлено не только подавлением центров глубокого окисления, но и участием радикалов Cl^{\bullet} в некоторых стадиях ОКМ. Появление этих радикалов в результате высокотемпературного разложения хлорида и их взаимодействие с молекулами CH_4 дает частицы

CH_3^{\bullet} . Радикалы Cl^{\bullet} могут также отрывать водород от C_2H_6 , что способствует дегидрированию этана в этилен. Таким образом, промотирующий эффект $NaCl$ (или других галогенидов) включает взаимодействие с катализатором и появление новых частиц, активных в разрыве связей $C-H$ в углеводородах.

Природа модификатора сильно влияет на состояние Mn -катализаторов [4]. Например, под действием ионов Na^+ (из $NaCH_3COO$) удельная поверхность носителя резко снижается (до $< 1 м^2/г$), образуются фазы α -кристоалита (SiO_2) и браунита (Mn_2O_3). $NaCl$ в меньшей степени способствует спеканию и кристаллизации носителя: в хлоридном катализаторе доминируют фазы галита ($NaCl$) и браунита. Промотирование Mn/SiO_2 изменяет характер термодесорбции кислорода и сдвигает максимум выделения кислорода в высокотемпературную область (от 500—800 °С до 650—900 °С). Уменьшение подвижности решеточного кислорода, очевидно, повышает селективность катализаторов.

На примере наиболее эффективного катализатора ($Mn+NaCl/SiO_2$) в [78] изучали одну из главных проблем ОКМ, связанную с максимально возможным выходом C_2 углеводородов в пределах 25—30%, который определяется соотношением скоростей образования и глубокого окисления C_2 -углеводородов [5]. В табл. 2 представлены результаты окисления смесей $CH_4+C_2H_6$. Видно, что введение этана в исходную смесь в количествах до 11%(об.) не вызывает заметного роста содержания в продуктах этана и этилена. Это указывает на образование C_2H_4 из C_2H_6 и выявляет предельную концентрацию C_2 углеводородов в продуктах ОКМ порядка 9—11%. В присутствии $Mn+NaCl/SiO_2$ продукты окисления представлены главным образом CO , концентрация которого соизмерима с содержанием C_2H_4 . Это обстоятельство делает перспективным использование таких смесей в оксосинтезе, например, для получения пропионовой кислоты, что существенно повысит эффективность окислительной переработки природного газа.

Окислительные свойства Mn -катализаторов

Для выяснения вклада решеточного кислорода Mn -систем в окислительные превращения CH_4 был применен импульсный метод, что позволило определить ко-

Таблица 2

Окисление метан-этановых смесей на катализаторе $Mn+NaCl/SiO_2$ [78]

740 °С, $(CH_4+C_2H_6):O_2=3:1$, 5000 $ч^{-1}$

Содержание C_2H_6 в смеси, %(об.)	Состав газообразных продуктов, %(об.)*							
	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_6	CO	CO_2	O_2	H_2
1,2	69,1	1,4	10,2	0,42	10,2	4,1	0,26	1,6
5,6	67,2	1,6	9,2	0,34	13,2	2,4	0,16	2,5
11,0	63,1	1,5	8,0	0,35	16,7	2,6	0,04	7,0
31,6	37,7	6,0	15,5	0,49	18,3	2,2	0,05	18,5

* Данные получены через 15 мин после начала опыта.

личество кислорода в катализаторе, способного реагировать с метаном, и селективность образования продуктов окисления при различных соотношениях $\text{CH}_4/\text{O}_{\text{кат}}$ [4, 79, 80].

В отсутствие газофазного O_2 при 500—600 °С на катализаторах 2—20% Mn/SiO_2 протекает лишь глубокое окисление CH_4 ; C_2 углеводороды образуются лишь при высоких температурах (700—800 °С). Чистый оксид MnO_x во всем температурном интервале ведет лишь глубокое окисление CH_4 . Система $\text{Mn}+\text{Na}/\text{SiO}_2$ практически не содержит активного кислорода, в то время как катализаторы $\text{Mn}+\text{NaCl}/\text{SiO}_2$ обладают высокой эффективностью в ОКМ при 800 °С (конверсия CH_4 и C_2H_4 достигают 26 и 78% соответственно). Определение содержания активного кислорода в MnO_x , Mn/SiO_2 и $\text{Mn}+\text{NaCl}/\text{SiO}_2$ показало, что мольное отношение O/Mn для этих систем мало зависит от их состава и лежит в пределах 0,21—0,31 (при 800 °С). Эти значения соответствуют восстановлению Mn_3O_4 до MnO . Показано, что SiO_2 и NaCl подавляют глубокое окисление, что связано главным образом с изменением состояния активного кислорода, а не снижением его концентрации (рис. 1).

Опыты с образцами $\text{Mn}+\text{NaCl}/\text{SiO}_2$ различной массы позволили установить влияние времени контакта на конверсию CH_4 и селективность образования CO_x и C_2 -углеводородов (рис. 2). На рисунке хорошо видна область наибольшей селективности (85—91%), когда доля этилена в C_2 -углеводородах превышает 80% (образцы с массой 0,07 и 0,10 г). Весьма примечательно, что выход C_2 -углеводородов достигает предельного (~25%), как и в условиях катализа. Близкие выходы углеводородов C_2

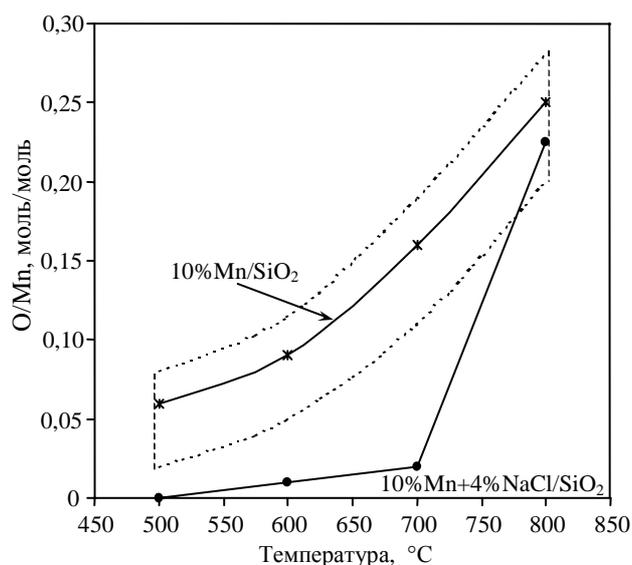


Рис. 1. Влияние температуры на мольное отношение O/Mn в нанесенных катализаторах [80].

Пунктирными линиями отмечена область значений O/Mn для катализаторов 2—20% Mn/SiO_2

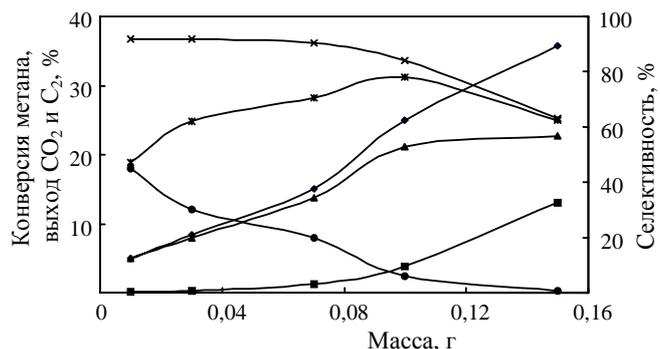


Рис. 2. Зависимость показателей окислительной димеризации метана в импульсном режиме от массы катализатора [4].

Выход: ◆ — CH_4 , ■ — CO_x ; ▲ — C_2 углеводородов; Селективность: × — C_2 ; ✱ — C_2H_4 ; ● — C_2H_6

800 °С; объем импульса метана 1,3 мл; катализатор 10% $\text{Mn}+4\% \text{NaCl}/\text{SiO}_2$

при окислении CH_4 газофазным и решеточным кислородом указывают на то, что максимальный выход продуктов ОКМ определяется главным образом реакционной способностью CH_4 и C_2 -углеводородов, а не природой окислителя.

Корреляция каталитических и окислительных свойств систем $\text{Mn}+\text{NaCl}/\text{SiO}_2$ подтверждается также и тем, что в импульсном режиме среди образующихся оксидов углерода преобладает CO [4]. Более того, эти системы способны вести ОКМ, если в импульсе метана содержатся значительные количества CO — до 50% (об.). Выше отмечалось, что CO может быть вовлечен в совместную переработку с C_2H_4 . Дополнительные преимущества, связанные с образованием CO , а не CO_2 , — это снижение суммарного теплового эффекта процесса и более полное участие решеточного кислорода в образовании C_2 -углеводородов. Последнее актуально для варианта ОКМ с попеременным контактом Mn -систем с воздухом и метаном.

Перспективы практического применения ОКМ

После лавинообразного потока публикаций по ОКМ [5, 6] объем исследований по прямому синтезу этана и этилена из метана в последнее время существенно сократился, что обусловлено невысокой экономической эффективностью процесса. После 2005 г. наибольший интерес к ОКМ проявляют ученые Китая и Ирана.

Различные марганцевые системы остаются самыми эффективными катализаторами ОКМ [81—89]. В [81] было показано, что модификация Mn/SiO_2 натриевыми солями с различными анионами (WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, CO_3^{2-} и SiO_3^{2-}) повышает восстанавливаемость активного компонента и выход C_2 -продуктов. Это объясняется кристаллизацией аморфного SiO_2 в α -кристобалит и образованием Mn_2O_3 . Для приготовления 5% Na_2WO_4 -2% Mn/SiO_2 в [82] был применен золь-гель метод, что способствовало достижению 30% конверсии

метана при $S_{C_2} = 70\%$. Авторы [83] изучили промотирующее влияние добавок La и установили, что совместное нанесение La и Mn дает наибольший эффект. В присутствии $5\%Na_2WO_4/2\%La-2\%Mn/SiO_2$ при $800^\circ C$ селективность и выход C_2 -углеводородов составляют 56 и 25% соответственно, причем соотношение $C_2H_4/CO = 1$. В [88] сообщается об очень высоком выходе C_2 -углеводородов (32,24% при конверсии метана 40,55%) на катализаторе $Na-W-Mn/SiO_2$ при $850^\circ C$ и объемной скорости реакционной смеси $24 \text{ л}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ ($CH_4/O_2 = 7,4$).

В качестве щелочной добавки в системе $W-Mn/SiO_2$ можно использовать не только Na, но и Li [87]. Для различных переходных металлов в системах $Na_2WO_4-MO_x/SiO_2$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co$ или Zn) выявлено влияние морфологии поверхности, текстурных свойств и способности катализаторов к восстановлению на их активность и селективность в ОКМ [89]. Марганец существенно превосходит другие изученные элементы по активности ($V \sim Cr \sim Zn \sim Fe \sim Co < Mn$) и селективности ($V \sim Cr \sim Fe \sim Co \sim Zn < Mn$). С применением методов термопрограммированного восстановления, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлен характер взаимодействия компонентов катализатора с носителем и между собой, что, по мнению авторов [89], определяет каталитические свойства систем типа $Na_2WO_4-MO_x/SiO_2$.

Продолжалось исследование и других известных катализаторов ОКМ [5]. Так, авторы [90] провели оптимизацию процесса на катализаторе Лэнсфорда Li/MgO . Максимальный выход этилена (8,14%) достигался при $840^\circ C$ и объемной скорости подачи реакционной смеси $\sim 20 \text{ л}\cdot\text{г}\cdot\text{ч}$ при содержании кислорода в ней 18,9% (об.). При изучении систем на основе CaO , модифицированных РЗЭ (La, Nd, Yb), наиболее эффективен в ОКМ был катализатор Nd_2O_3-CaO ($Nd/Ca = 0,05$), в присутствии которого конверсия метана составила 19,5% при селективности 70,8% [91].

Авторами [92] с применением золь-гель метода были синтезированы и испытаны в ОКМ перовскиты $LaMO_3$ ($M = Fe, Co, Ni$). Согласно [93], при последовательном модифицировании La_2O_3 оксидами Ni и Sr формируется система $2\%(\text{мол.})Ni/La_{0,98}Sr_{0,02}O_x$, в структуре которой имеются кислородные вакансии и включенные частицы смешанного оксида $La_{2-x}Sr_xNiO_4$.

Для повышения эффективности переработки метана предложен новый путь сочетания ОКМ с конверсией CH_4 в синтез-газ [85]. Одновременное получение C_2 углеводородов, CO и H_2 проводят на катализаторе $Mn/Na_2WO_4/SiO_2$. В оптимальных условиях образуются продукты в соотношении $C_2H_4:CO:H_2 = 0,9:1:1$ с выходом 11,6% селективностью 68%, в то время как S_{CO_2} была ниже — 16,1%. По мнению авторов [85], эта смесь пригодна для синтеза пропаналя методом гидроформирования.

Усовершенствованный вариант этого подхода к переработке метана включает использование двухслойного катализатора [86]. Чтобы избежать избыточного рас-

хода кислорода, после катализатора с умеренной активностью (Co/Al_2O_3) находился слой $Na_2WO_4/Mn/SiO_2$ — наиболее активного катализатора ОКМ. Состав продуктов можно было контролировать за счет изменения соотношения массы этих катализаторов и условий реакции. Максимальный выход CO и этилена составил 18,5%.

В ряде работ [94—97] предлагается использовать CO_2 в качестве окислителя метана. Наиболее активны в этом процессе оксидные марганец-цериевые системы, промотированные CaO . На образце $12,8\%CaO/6,4\%MnO/CeO_2$ выход C_2 -углеводородов достигал 3,9% при селективности 82,6%. Предполагается [96], что основность катализатора и его способность к восстановлению повышают активность систем $CaO-MnO/CeO_2$.

Одна из проблем ОКМ связана с большим тепловым эффектом реакции, составляющим 174 кДж на моль C_2H_6 . Если учесть, что наряду с ОКМ протекает глубокое окисление, то проблема отвода тепла становится еще более серьезной. Даже в лабораторном реакторе возможно появление горячих зон, как это наблюдали авторы [98] при высоких объемных скоростях подачи реакционной смеси (42 л/ч, масса катализатора 1 г). Оказалось, что окисление метана на $BaCO_3/La_2O_3$ начинается, когда реактор нагрет лишь до $450^\circ C$, после чего температура центральной части слоя катализатора повышается до $750^\circ C$. Проведение ОКМ в кипящем слое катализатора повышает скорость отвода тепла [99], хотя в этом случае возрастают требования к механической прочности частиц катализатора.

В последнее время значительные усилия направлены на создание кислородпроводящих мембранных реакторов для ОКМ [100—103]. Были испытаны мембраны на основе оксидов Ba, Sr, Co и Fe [100], La, Sr, Co и Fe [102], Ba, Sr, Co и Fe [103]. ОКМ протекала на стенках мембранных трубок, не заполненных катализатором. Использование мембран позволяет решить вопросы контролируемого ввода кислорода в зону ОКМ, что повышает безопасность процесса. Вместе с тем такой способ конверсии метана в C_2 -углеводороды не увеличивает предельный выход этана и этилена (25—30%). Согласно [102], максимальная степень превращения метана в C_2 -углеводороды составляет 21% при проведении ОКМ в мембранном реакторе с катализатором $Sr-Ti-Li-O$. В связи с обсуждением вопроса о выделении кислорода следует отметить работу [104], в которой изучена ОКМ в периодическом режиме (попеременная подача метана и воздуха) на перовскитах $SrMnO_3$ и $SrCoO_3$.

К настоящему времени накоплен огромный объем данных по катализаторам ОКМ и механизму окислительной димеризации метана до C_2 -углеводородов. Однако еще не решен положительно вопрос о целесообразности практического применения ОКМ. Это связано с относительно невысокой конверсией метана в этан и этилен (около 25%), которая определяется выравниванием скоростей окисления CH_4 и C_2 углеводородов в

присутствии окислителей различного типа (O_2 , N_2O , CO_2 , кислород катализатора). По оценке авторов, выход продуктов ОКМ может быть повышен до 40% в двухстадийном процессе, когда предварительно получают достаточно стабильные производные метана, например, $CH_{4-x}Cl_x$ и затем смесь CH_4 и $CH_{4-x}Cl_x$ превращают в C_2 и другие углеводороды в отсутствие окислителей. Утилизация образующегося HCl позволит замкнуть обе стадии в каталитический цикл. Повышение на 10—15% выхода продуктов окислительной конденсации метана сделает этот способ более конкурентоспособным по отношению к существующим промышленным процессам получения этилена из нефтяного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Удут В.Н., Ходаков Ю.С. Успехи химии, 1988, № 3, с. 385—404.
2. Миначев Х.М., Дергачев А.А., Усачев Н.Я. Нефтехимия, 1991, т. 31, № 2, с. 148—161.
3. Усачев Н.Я., Миначев Х.М. Там же, 1993, т. 33, № 5, с. 387—405.
4. Усачев Н.Я., Беланова Е.П., Широкова Г.А. Там же, 1998, т. 38, № 6, с. 468—480.
5. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998, 361 с.
6. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Успехи химии, 2005, т. 74, вып. 3, с. 1216—1245.
7. Cavani F., Ballarini N., Cericolaet A. Catal. Today, 2007, v. 127, p. 113—131.
8. Hu Y.H., Ruckenstein E. Adv. Catal., 2004, v. 48, p. 297—345.
9. Gladky A.Yu., Ustugov V.V., Sorokin A.M., Nizovskii A.I., Parton V.N., Bukhtiyarov V.I. Chem. Eng. J., 2005, v. 107, p. 33—38.
10. Rabe S., Truong T.B., Vogel F. Appl. Catal., A, 2005, v. 292, p. 177—188.
11. Balachandran U., Dusek J.T., Mieville R.L., Poeppe R.B., Kleefisch M.S., Pei S., Kobylinski T.P., Udovich C.A., Bose A.C. Ibid., 1995, v. 133, p. 19—26.
12. Balachandran U., Ma B., Maiya P.S., Mieville R.L., Dusek J.T., Picciolo J.J., Guan J., Dorris S.E., Liu M. Solid State Ion., 1998, v. 108, p. 363.
13. Borchert H., Borchert Y., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I.; Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. J. Phys. Chem. B, 2005, v. 109 (43), p. 20077—20086.
14. Zeng Y., Tamhankar S., Ramprasad N., Fitch F., Acharya D., Wolf R. Chem. Eng. Sci., 2003, v. 58, № 3—6, p. 577—582.
15. Otsuka K., Sunada E., Ushiyama T., Yamanaka I. Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, v. 107, p. 531—536.
16. Ramirez-Cabrera E., Atkinson A., Chadwick D. Appl. Catal. B, 2002, v. 36, № 3, p. 193—206.
17. Wei Y., Wang H., He F., Ao X., Zhang C. J. Natural Gas Chem., 2007, v. 16, № 1, p. 6—11.
18. Jalibert J.C., Fathi M., Rokstad O.A., Holmen A. Stud. Surf. Sci. Catal., 2001, v. 136, p. 301—306.
19. Pantu P., Kim K., Gavalas G.R. Appl. Catal. A, 2000, v. 193, № 1—2, p. 203—214.
20. Zhu J., van Ommen J.G., Bouwmeester H.J.M., Lefferts L. J. Catal., 2005, v. 233, № 2, p. 434—441.
21. Corbo P., Migliardini F. Int. J. Hydrogen Energy, 2007, v. 32, № 1, p. 55—56.
22. Shan W.J., Fleys M., Lopicque F., Swierczynski D., Kienemann A., Simon Y., Marquaire P. M. Appl. Catal., A, 2006, v. 311, p. 24—33.
23. Zhang Y., Li Z.X., Wen X.B., Liu Y. Chem. Eng. J., 2006, v. 121, № 2—3, p. 115—123.
24. Zhang Y., Li Z.X., Wen X.B., Liu Y. Chinese J. Catal., 2005, v. 26, № 12, p. 1059—1066.
25. Cellier C., Blangy B., Mateos-Pedrero C., Ruiz P. Catal. Today, 2006, v. 112, № 1—4, p. 112—116.
26. Nishimoto H., Ikenaga N., Nakagawa K., Konishi T., Suzuki T. J. Japan Petrol. Institute, 2005, v. 48, № 5, p. 290—300.
27. Shamsi A., Spivey J. J. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, v. 44, № 19, p. 7298—7305.
28. Song C.S., Wei P. Catal. Today, 2004, v. 98, № 4, p. 463—484.
29. Rice S.F., McDaniel A.H., Hecht E.S., Hardy A.J. J. Ind. Eng. Chem. Res., 2007, v. 46, № 4, p. 1114—1119.
30. Beretta A., Bruno T., Groppi G., Tavazzi L., Forzatti P. Appl. Catal., B, 2007, v. 70, № 1—4, p. 515—524.
31. Specchia S., Negr G., Saracco G., Specchia V. Ibid., 2007, v. 70, № 1—4, p. 525—531.
32. Cimino S., Landi G., Lisi L., Russo G. Catal. Today, 2005, v. 105, № 3—4,
33. Passos F.B., de Oliveira E.R., Mattos L.V., Noronha F.B. Ibid., 2005, v. 101, № 1, p. 23—30.
34. Wei W., Stagg-Williams S.M., Noronha F.B., Mattos L.V., Passos F.B. Ibid., 2004, v. 98, № 4, p. 553—563.
35. Zhang J., Zhang Q.W., Jia L.W., Wang J., Weng D., Shen M.Q. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, v. 35, № 7, p. 1158—1161.
36. Усачев Н.Я., Горевая И.А., Беланова Е.П., Казаков А.В., Аталян О.К., Харламов В.В. Изв. РАН, сер. хим., 2004, № 3, с. 512—520.
37. Usachev N.Ya., Gorevaya I.A., Belanova E.P., Kazakov A.V., Kharlamov V.V. Mendeleev Communications, 2004, № 2, p. 79—81.
38. Usachev N.Ya., Gorevaya I.A., Belanova E.P., Kazakov A.V., Atal'yan O.K., Kharlamov V.V. Preprints, Division of petroleum chemistry, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, August 22—26, 2004, v. 49, № 3, p. 361—364.
39. Gao X.X., Huang C.J., Zhang N.W., Li J.H., Weng W.Z., Wan H.L. Catal. Today, 2008, v. 131, № 1—4, p. 211—218.
40. Goldwasser M.R., Rivas M.E., Lugo M.L., Pietri E., Perez-Zurita J., Cubeiro M.L., Griboval-Constant A., Leclercq G. Ibid., 2005, v. 107—108, p. 106—113.
41. Goldwasser M.R., Rivas M.E., Pietri E., Perez-Zurita M.J., Cubeiro M.L., Griboval-Constant A., Leclercq G. J. Molec. Catal. A: Chem., 2005, v. 228, № 1—2, p. 325—331.
42. Song Y.-Q., He D.-H., Xu B.-Q. Appl. Catal. A, 2008, v. 337, № 1, p. 19—28.
43. Liu B.S., Au C.T. Catal. Lett., 2003, v. 85, № 3—4, p. 165—170.
44. Beretta A., Forzatti P. Chem. Eng. J., 2004, v. 99, № 3, p. 219—226.
45. Kikuchi R., Iwasa Y., Takeguchi T., Eguchi K. Appl. Catal. A, 2005, v. 281, № 1—2, p. 61—67.
46. Iwasaki N., Miyake T., Yagasaki E., Suzuki T. Catal. Today, 2006, v. 111, № 3—4, p. 391—397.
47. Liu S., Xu L., Xie S., Wang Q., Xiong G. Appl. Catal. A, 2001, v. 211, № 2, p. 145—152.
48. Aartun I., Gjervan T., Venvik H., Görke O., Pfeifer P., Fathi M., Holmen A., Schubert K. Chem. Eng. J., 2004, v. 101, № 1—3, p. 93—99.
49. Çağlayan B.S., Avcı A.K., Önsan Z.İ., Aksoylu A.E. Appl. Catal. A, 2005, v. 280, № 2, p. 181—188.

50. Corbo P., Migliardini F. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, v. 32, № 1, p. 55—66.
51. Aartun I., Venvik H.J., Holmen A., Pfeifer P., Görke O., Schubert K. *Catal. Today*, 2005, v. 110, № 1—2, p. 98—107.
52. Liu S., Xu L., Xie S., Wang Q., Xiong G. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2001, v. 136, p. 51—56.
53. Pennemann H., Hessel V., Kolb G., Löwe H., Zapf R. *Chem. Eng. J.*, 2008, v. 135, supplement 1, p. S66—S73.
54. Silberova B., Venvik H. J., Holmen A. *Catal. Today*, 2005, v. 99, № 1—2, p. 69—76.
55. Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K. *Appl. Catal. A*, 2003, v. 241, № 1—2, p. 261—269.
56. Cheekatarla P.K., Finnerty C.M. *J. Power Sources*, 2006, v. 160, № 1, p. 490—499.
57. Hoang D.L., Chan S.H. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, v. 32, № 5, p. 548—556.
58. Pino L., Vita A., Cipiti F., Laganà M., Recupero V. *Appl. Catal. A*, 2006, v. 306, p. 68—77.
59. Lefferts L., Seshan K., Mojet B., van Ommen J. *Catal. Today*, 2005, v. 100, № 1—2, p. 63—69.
60. Aartun I., Silberova B., Venvik H., Pfeifer P., Görke O., Schubert K., Holmen A. *Ibid.*, 2005, v. 105, № 3—4, p. 469—478.
61. Löfberg A., Bodet H., Pirovano C., Steil M.C., Vannier R.-N., Bordes-Richard E. *Ibid.*, 2006, v. 117, № 1—3, p. 168—173.
62. Shiraga M., Li D., Atake I., Shishido T., Oumi Y., Sano T., Takehira K. *Appl. Catal. A*, 2007, v. 318, p. 143—154.
63. Corro G., Cano C., Fierro J.L.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, v. 281, № 1—2, p. 179—183.
64. Witt P. M., Schmidt L.D. *J. Catal.*, 1996, v. 163, № 2, p. 465—475.
65. Huff M., Torniaainen P. M., Schmidt L. D. *Catal. Today*, 1994, v. 21, № 1, p. 113—128.
66. Schmidt L.D., Huff M. *Ibid.*, 1994, v. 21, № 2—3, p. 443—454.
67. Larentis A.L., de Resende N.S., Salim V.M.M., Pinto J.C. *Appl. Catal. A*, 2001, v. 215, № 1—2, p. 211—224.
68. Wang H., Cong Y., Yang W. *J. Membr. Sci.*, 2002, v. 209, № 1, p. 143—152.
69. Ma L., Trimm D. L., Jiang C. *Appl. Catal. A*, 1996, v. 138, № 2, p. 275—283.
70. Dai H.X., Yu Z.L., Au C.T. *Catal. Lett.*, 2002, v. 79, № 1—4, p. 27—32.
71. Liu S., Xiong G., Yang W., Xu L., Xiong G., Li C. *Ibid.*, 1999, v. 63, p. 167—171.
72. Fathi M., Bjorgum E., Rokstad O.A. *Ibid.*, 2001, v. 72, № 1—2, p. 25—31.
73. Bodke A.S., Bharadwaj S.S., Schmidt L.D. *J. Catal.*, 1998, v. 179, № 1, p. 138—149.
74. Ballarini N., Battisti A., Cavani F., Cericola A., Lucarelli C., Racioppi S., Arpentinier P. *Catal. Today*, 2006, v. 116, № 3, p. 313—323.
75. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Козлов Л.Л., Удут В.Н., Фомин О.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1985, № 7, с. 1686.
76. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Козлов Л.Л., Удут В.Н., Фомин О.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, № 3, с. 504—508.
77. Миначев Х.М., Усачев Н.Я., Ходаков Ю.С., Удут В.Н., Макаров П.А. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1987, № 9, с. 2124—2126.
78. Гарбузюк И.А., Саранча В.Н., Миначев Х.М., Усачев Н.Я. Тез. докл. 3 Всесоюз. конф. «Химич. синтезы на основе одноуглеродных молекул». М., 1991, с. 49.
79. Minachev Kh.M., Usachev N.Ya., Belanova E.P., Shirokova G.A. *Catal. Today*, 1992, v. 13, № 4, p. 565—566.
80. Широкова Г.А. Автореферат канд. диссертации «Марганцевые катализаторы окислительной конденсации метана: генезис и окислительные свойства», 1977, ИОХ РАН.
81. Hou S., Cao Y., Xiong W., Liu H., Kou Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, v. 45 (21), p. 7077—7083.
82. Wang J., Chou L., Zhang B., Song H., Zhao J., Yang J., Li S. *J. Molecular Catal. A: Chem.* 2006, v. 245 (1—2), p. 272—277.
83. Wu J., Zhang H., Qin S., Hu C. *Appl. Catal., A: General*, 2007, v. 323, p. 126—134.
84. Zhang H., Wu J., Qin S., Hu C. *Industrial & Engineering Chem. Research*, 2006, v. 45 (21), p. 7090—7095.
85. Zhang H., Wu J., Xu B., Hu C. *Catal. Lett.*, 2006, v. 106 (3—4), p. 161—165.
86. Hu C., Wu J., Zhang H., Qin S. *AIChE J.*, 2007, v. 53 (11), p. 2925—2931.
87. Malekzadeh A., Khodadadi A., Dalai A.K., Abedini M. *J. Natural Gas Chem.*, 2007, v. 16 (2), p. 121—129.
88. Thien C.Y., Mohamed A.R., Bhatia S. *J. Chem. Technology and Biotechnology*, 2007, v. 82 (1), p. 81—91.
89. Malekzadeh A., Dalai A.K., Khodadadi A., Mortazavi Y. *Catalysis Commun.*, 2008, v. 9, p. 960—965.
90. Amin N.A.S., Pheng S.E. *Chem. Engineering J.*, 2006, v. 116 (3), p. 187—195.
91. Rane V.H., Chaudhari S.T., Choudhary V.R. *J. Chem. Technology and Biotechnology*, 2006, v. 81 (2), p. 208—215.
92. Lee M.-J., Jun J.-H., Jung J.-S., Kim Y.-R., Lee S.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2005, v. 26 (10), p. 1591—1596.
93. Rodulfo-Baechler S.M.A., Pernia W., Aray I., Figueroa H., Gonzalez-Cortes S.L. *Catal. Lett.*, 2006, v. 112 (3—4), p. 231—237.
94. Litawa B., Ogonowski J., Vogt O. *Czasopismo Techniczne — Politechnika Krakowska*, 2005, v. 102 (7), p. 79—85.
95. Istadi A., Amin N.A.S. *Chem. Engineering J.*, 2005, v. 106 (3), p. 213—227.
96. Istadi A., Amin N.A.S. *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 2006, v. 259 (1—2), p. 61—66.
97. Istadi A., Nor A.S. *Fuel Processing Technology*, 2006, v. 87 (5), p. 449—459.
98. Wang J., Chou L., Song H., Yang J., Zhao J., Li S. *Catal. Commun.*, 2006, v. 7, p. 59—63.
99. Herguido J., Menendez M., Santamaria J. *Catal. Today*, 2005, v. 100 (1—2), p. 181—189.
100. Wang H., You C., Yang W. *Ibid.*, 2005, v. 104 (2—4), p. 160—167.
101. Yang W., Wang H., Zhu X., Lin L. *Topics in Catalysis*, 2005, v. 35 (1—2), p. 155—67.
102. Tan X., Pang Z., Gu Z., Liu S. *J. Membrane Sci.*, 2007, v. 302 (1—2), p. 109—114.
103. Haag S., Veen A. C., Mirodatos C. *Catal Today*, 2007, v. 127 (1—4), p. 157—164.
104. Bostan A.I., Pyatnitskii Yu.I., Raevskaya L.N., Pryanikova V.G., Nedil'ko S.A., Dzyaz'ko A.G., Zen'kovich E.G. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2005, v. 41 (1), p. 32—36.