

## ЭФФЕКТЫ СОПРЯЖЕНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ЭТАНА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

В.И. Ломоносов<sup>1</sup>, младший научный сотрудник, Т.Р. Усманов<sup>2</sup>, студент

М.Ю. Синев<sup>1</sup> ведущий научный сотрудник, С.Н. Антонюк<sup>2</sup>, доцент

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива  
имени А.Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

Автор для переписки, e-mail: vlomonosov@schag.ru

**И**сследованы закономерности окисления этана в условиях окислительной конденсации метана (ОКМ). При типичных температурах ОКМ ( $>800^{\circ}\text{C}$ ) в пустом реакторе протекает гомогенное окисление этана, в основном до монооксида углерода. В присутствии катализатора  $\text{NaWMn/SiO}_2$  скорость превращения этана значительно снижается, а основным продуктом становится этилен. Таким образом, катализатор, являясь эффективным ингибитором газофазных процессов неселективного окисления, одновременно меняет маршруты превращения углеводородов. Показано наличие сложного кинетического сопряжения при совместном окислении метана и этана.

**Ключевые слова:** окислительная конденсация метана, окисление  $\text{C}_1$ – $\text{C}_2$ -углеводородов, кинетика гетерогенно-гомогенных процессов, эффекты сопряжения.

### Введение

Получение этилена на реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) рассматривается в качестве перспективного одностадийного способа переработки метана, являющегося основным компонентом природного газа. Изучение механизма ОКМ показало, что он включает большое количество элементарных стадий, в том числе реакции промежуточных частиц радикальной природы [1]. При этом ключевые стадии протекают в двух «реакционных зонах» – на поверхности катализатора с участием его активных центров и в газовой фазе. Поскольку целевые продукты реакции этан и, особенно, этилен являются более реакционноспособными по сравнению с исходным реагентом метаном, их выход ограничен кинетическими факторами [2]. Процесс всегда сопровождается образованием побочных продуктов – оксидов углерода. При этом, согласно имеющимся литературным данным [3, 4], их образование при протекании процесса ОКМ обусловлено прежде всего последовательными реакциями окисления углеводородов  $\text{C}_2$ . Именно эти реакции во многом определяют эффективность всего процесса [5]. По этой причине изучение закономерностей окисления  $\text{C}_2$ -углеводородов в условиях реакции ОКМ представляется весьма актуальной задачей. В недавно вышедшей работе [6] нами были исследованы закономерности окисления этилена в условиях реакции ОКМ. В частности, было установлено, что метан является ингибитором окисления этилена – его добавление в реакционную смесь резко снижает скорость превращения этилена и приводит к увеличению содержания  $\text{C}_3$ -углеводородов в продуктах реакции. Принимая во внимание тот факт, что первичным продуктом окислительной конденсации метана является этан, а образование этилена протекает при его последовательном превра-

щении [1], представляет интерес подробно изучить закономерности окисления этана в условиях ОКМ. Целью настоящей работы являлось выявление основных закономерностей превращения этана в типичных условиях ОКМ и факторов, определяющих эти закономерности.

### Экспериментальная часть

#### Экспериментальная установка

Окисление углеводородов проводили в точном реакторе, представляющем собой кварцевую трубку внутренним диаметром 8 мм, снабженную центральным карманом для подвижной термопары диаметром 4 мм. Нагрев реактора осуществляли при помощи электрической печи; ее температуру задавали регулятором температуры «Термодат 12К3», снабженным термопарой (КТХА), помещенной в зазор между печью и стенкой реактора. Измерение температуры на уровне слоя катализатора осуществляли при помощи измерителя температуры «Термодат 08М2» и термопары (КТХА), находящейся в центральном кармане реактора.

Исходные газовые смеси заданного состава готовили в стальных баллонах по заданным значениям содержания компонентов, напуск которых в баллон контролировали при помощи образцовых манометров класса точности 0.4.

Подачу газовой смеси в реактор осуществляли с точностью не хуже 0.5%, используя регуляторы расхода газа «Bronkhorst High-Tech» серии EL-FLOW Select. Скорости потока на выходе из реактора измеряли при помощи пенного расходомера.

Реакционная смесь на выходе из реактора продувалась через стеклянную ловушку, помещенную в льдосоляную смесь, в которой конденсировались жидкие продукты окисления, после чего газообразные компоненты отбирались для анализа.

*Анализ продуктов*

Реакционную смесь анализировали на газовом хроматографе Кристалл 5000.2 («Хроматэк», Россия), снабженном детектором по теплопроводности.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  разделяли на колонке длиной 2 м и внутренним диаметром 3 мм с цеолитом 5А, а  $CO_2$  и углеводороды  $C_2-C_3$  – на аналогичной колонке, заполненной полимерным сорбентом Porapak Q, при температуре колонок 80°C. Газом-носителем служил гелий. Иные (помимо  $CO$  и  $CO_2$ ) продукты окисления углеводородов  $C_1-C_2$  не определяли.

*Методика проведения экспериментов*

Окисление  $C_1-C_2$  углеводородов изучалось в интервале температур 740–860°C при атмосферном давлении. При проведении экспериментов в присутствии катализатора, его образец (30 мг, фракция 0.3–0.5 мм) помещали в цилиндрический зазор между стенкой реактора и карманом для термодпары. Для того чтобы минимизировать объем газовой фазы до и после катализатора, а также для достижения максимально равномерного распределения газа по слою катализатора, свободный объем реактора заполняли инертным материалом – кварцем (фракция 0.25–0.5 мм). Приготовление катализатора описано в работе [6]. Используемый нами катализатор содержал 0.8% Na, 3.1% W и 0.6% Mn. По данным рентгенофазового анализа, основная фаза его имела структуру  $\alpha$ -кристобалита; удельная поверхность (по данным низкотемпературной адсорбции азота) равнялась 4.1 м<sup>2</sup>/г.

В экспериментах по окислению этана исходная газовая смесь содержала 5.5 об.%  $C_2H_6$  и 10.0 об.%  $O_2$ , инертным разбавителем служил азот. Эксперименты по совместному окислению метана и этана проводили в аналогичных условиях; при этом большая часть азота замещалась на метан, концентрация которого составляла 80 об.%.

**Результаты и их обсуждение**

В табл. 1 представлены результаты экспериментов по окислению этана в пустом реакторе,

реакторе, заполненном кварцевой крошкой, а также в присутствии катализатора NaWMn/SiO<sub>2</sub>. Как видно из таблицы, при температуре ниже 760°C скорость превращения этана в пустом реакторе относительно невелика. Основным продуктом реакции является этилен; одновременно наблюдается образование небольших количеств оксидов углерода. По мере увеличения температуры до 800°C скорость превращения этана резко возрастает, а селективность по этилену заметно снижается при одновременном увеличении селективности по монооксиду углерода. При дальнейшем увеличении температуры селективность по этилену стремится к нулю, при этом доля  $CO_2$  в продуктах реакции заметно увеличивается (см. табл.1). Полученные результаты указывают на то, что при газофазном окислении этана  $CO$  образуется, в основном в результате последовательного окисления этилена, являющегося, по-видимому, первичным продуктом реакции. Это предположение также хорошо согласуется с результатами работы [6], в которой было показано, что именно монооксид углерода является основным продуктом газофазного окисления этилена. Увеличение селективности по  $CO_2$  при температурах выше 800°C может быть связано как с протеканием последовательных реакций окисления  $CO$ , так и с увеличением вклада гетерогенного превращения этана и этилена в  $CO_2$  с участием стенок реактора.

Из данных, приведенных в табл. 1, также можно видеть, что засыпка реактора как инертным материалом – кварцем, так и катализатором NaWMn/SiO<sub>2</sub> приводит к значительному снижению скорости превращения этана. Зависимость его конверсии от температуры при различных загрузках реактора представлена на рис. 1. Можно видеть, что при увеличении температуры конверсия этана в пустом реакторе резко возрастает и достигает 100% при температуре 840°C. При загрузке в реактор катализатора NaWMn/SiO<sub>2</sub> степень превращения была ниже, чем в случае газофазного окисления, но выше по сравнению с реактором, загруженным кварцем.

Таблица 1. Результаты экспериментов по окислению этана

| $T, ^\circ C$ | $w_{C_2H_6}$ ,<br>мл/мин | $S_{C_2H_4}$ ,<br>% | $S_{CO_2}$ ,<br>% | $S_{CO}$ ,<br>% | $w_{C_2H_6}$ ,<br>мл/мин | $S_{C_2H_4}$ ,<br>% | $S_{CO_2}$ ,<br>% | $S_{CO}$ ,<br>% | $w_{C_2H_6}$ ,<br>мл/мин | $S_{C_2H_4}$ ,<br>% | $S_{CO_2}$ ,<br>% | $S_{CO}$ ,<br>% |
|---------------|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|--------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
|               | Пустой реактор           |                     |                   |                 | Реактор с кварцем        |                     |                   |                 | Реактор с катализатором  |                     |                   |                 |
| 740           | 0.2                      | 92                  | 8                 | 0               | 0.02                     | 100                 | 0                 | 0               | 0.6                      | 95                  | 3                 | 2               |
| 760           | 2.7                      | 91                  | 9                 | 0               | 0.2                      | 97                  | 3                 | 0               | 1.7                      | 95                  | 2                 | 3               |
| 780           | 24.4                     | 69                  | 8                 | 23              | 0.4                      | 96                  | 3                 | 0               | 2.9                      | 94                  | 2                 | 3               |
| 800           | 39.6                     | 32                  | 8                 | 60              | 0.7                      | 95                  | 2                 | 3               | 4.4                      | 94                  | 2                 | 4               |
| 840           | 43.5                     | 1                   | 67                | 33              | 1.2                      | 95                  | 2                 | 3               | 6.9                      | 92                  | 2                 | 6               |
| 860           | 44.0                     | 0                   | 69                | 31              | 2.7                      | 94                  | 1                 | 5               | 9.7                      | 91                  | 2                 | 7               |

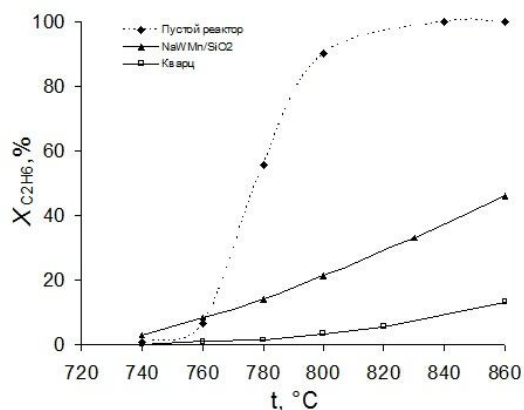


Рис. 1. Зависимость степени превращения этана от температуры при различном заполнении реактора ( $V=100$  мл/мин).

Это имеет аналогию с закономерностями окисления этилена, обсуждаемыми в работе [6]. В частности, было установлено, что и кварц, и катализатор NaWMn/SiO<sub>2</sub> являются эффективными ингибиторами газофазного окисления этилена. Наблюдаемый эффект объяснялся тем, что образующиеся в процессе газофазного окисления свободные радикалы, участвующие в реакциях продолжения и разветвления цепи, могут быть захвачены поверхностью, что в свою очередь приводит к снижению скорости окисления этилена. Аналогичными причинами можно объяснить и закономерности, наблюдаемые в настоящей работе. Как и в случае с этиленом, захват поверхностью катализатора свободных радикалов, образующихся в процессе газофазного окисления этана, может приводить к снижению вероятности разветвления и развития цепи и, как следствие, к падению суммарной скорости.

Важно отметить, что при температурах выше 800°C, в присутствии как кварца, так и катализатора, основным продуктом окисления этана является этилен, селективность по которому превышает 90% во всем исследуемом температурном интервале (в отличие от газофазного окисления, основным продуктом которого при данных температурах являются оксиды углерода). Так, например, несмотря на то, что при температуре 860°C в присутствии катализатора конверсия этана составляет более 45% (рис. 1), селективность по этилену остается высокой (более 90%), тогда как в случае газофазного окисления увеличение конверсии этана с ростом температуры сопровождается резким уменьшением селективности по этилену (табл. 1). Данный результат указывает на то, что катализатор не только является эффективным ингибитором газофазного окисления этана, но и меняет каналы его превращения. Известно, что катализаторы ОКМ также эффективно ведут процесс окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) [7–9]. Очевидно, в присутствии образца

NaWMn/SiO<sub>2</sub> процесс каталитического дегидрирования становится основным каналом превращения этана. Следует отметить, что наблюдаемое увеличение селективности по этилену в присутствии катализатора может быть обусловлено также снижением вклада реакций его последовательного окисления (см. выше).

Для выявления влияния метана (основного компонента реакционной смеси в процессе ОКМ) на закономерности гомогенного превращения этана были проведены эксперименты по окислению этана в незаполненном реакторе с заменой части азота (инертного газа-разбавителя) на метан. Предварительно проведенные эксперименты по окислению метана в незаполненном реакторе показали, что при аналогичных условиях (740–860°C, скорость подачи смеси 100 мл/мин.) степень его превращения близка к нулю. На этом основании полагали, что вклад реакции окисления метана в суммарную скорость образования продуктов при окислении метан-этановых смесей в пустом реакторе незначителен и им можно пренебречь. В результате проведенных экспериментов установлено, что замена азота на метан приводит к значительному снижению степени превращения этана (рис. 2).

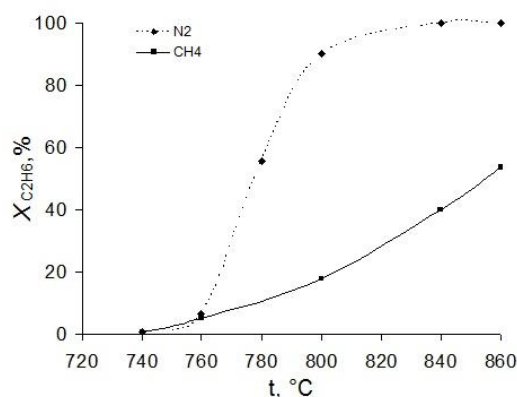


Рис. 2. Зависимость степени превращения этана от температуры. Сплошная линия – в среде метана, пунктирная линия – в среде азота ( $V=100$  мл/мин).

Так, при температуре 800°C замена азота на метан приводит к 4-кратному снижению конверсии этана. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными, согласно которым метан может выступать в качестве ингибитора газофазного окисления C<sub>2</sub> углеводородов [10]. Также следует отметить, что зависимость аналогичная представленной на рис. 2, но полученная для нескольких иных условий (температура, время контакта, соотношение реагентов) приводится в недавно вышедшей работе [11].

Ввиду того, что при окислении этана образуется этилен, способный вступать в последовательные реакции окисления, распре-

деление продуктов на выходе из реактора сильно зависит от степени превращения реагентов. Для выявления влияния присутствия метана на распределение продуктов газовой фазы окисления этана были проведены эксперименты при постоянной температуре в реакторе (800°C). Зависимость состава продуктов от конверсии определялась путем варьирования скорости подачи реагентов. По данным, приведенным на рис. 3, видно, что при увеличении конверсии этана от 0 до 40% содержание этилена в продуктах реакции возрастает практически линейно. Однако в отсутствие метана при дальнейшем увеличении конверсии этана наклон кривой снижается, и она проходит через максимум при конверсии 65%. Когда же процесс идет в присутствии избытка метана, концентрация этилена продолжает линейно увеличиваться с ростом конверсии этана до 70% (рис. 3).

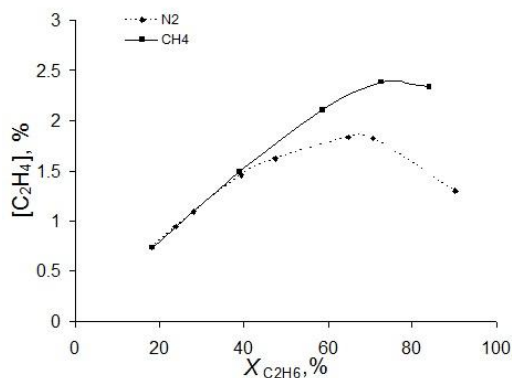


Рис. 3. Зависимость концентрации этилена на выходе из реактора от конверсии этана: сплошная линия – смесь  $C_2H_6-O_2-CH_4$ , пунктирная линия – смесь  $C_2H_6-O_2-N_2$ .

Как видно из рис. 4, замена азота на метан приводит к заметному снижению содержанию CO в продуктах реакции в области конверсий этана  $> 40\%$  (рис. 4а). Содержание  $CO_2$  также несколько снижается при добавлении метана (рис. 4б). Полученный результат показывает, что добавление метана в реакционную смесь не только снижает суммарную скорость газовой фазы окисления этана, но и существенно уменьшает вклад последовательных реакций окисления этилена в образование оксидов углерода. Это согласуется с данными экспериментов по окислению метан-этиленовых смесей. Их описание, а также анализ возможных причин влияния метана на закономерности окисления этилена представлены в работе [6].

Как было показано ранее, в случае каталитической реакции ОКМ активация метана и этана может протекать на окислительных центрах одного типа [12–14]. Можно предположить наличие еще более сложного кинетического сопряжения при совместном каталитическом окислении этих углеводородов. Однако интерпретировать результаты экспериментов по

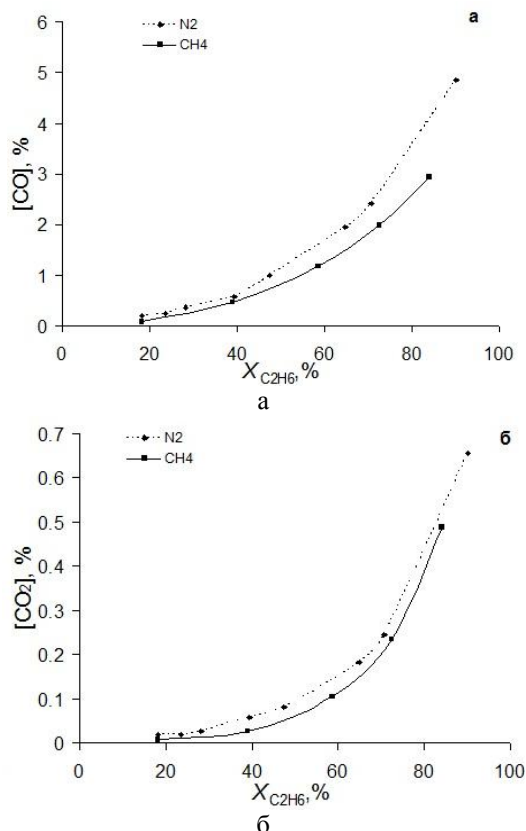


Рис. 4. Зависимость концентрации оксидов углерода на выходе из реактора от конверсии этана: (а) монооксид углерода; (б) диоксид углерода. Сплошная линия – смесь  $C_2H_6-O_2-CH_4$ , пунктирная линия – смесь  $C_2H_6-O_2-N_2$ .

совместному окислению метана и этана в присутствии катализаторов ОКМ весьма сложно. Прежде всего, это связано с тем, что оба углеводорода проявляют довольно высокую реакционную способность в присутствии катализаторов ОКМ [12–14]. В условиях, когда этан начинает превращаться с заметной скоростью, метан не может рассматриваться как инертный компонент, а вклад реакций с его участием в суммарную скорость образования продуктов окисления может быть велик. Кроме того, при совместном окислении метана и этана последний является одновременно и реагентом и продуктом, что затрудняет определение скорости его превращения. Тем не менее, проведенные в данной работе опыты позволяют качественно оценить степень взаимного влияния метана и этана в процессе их совместного окисления. Так, например, достаточно информативным может оказаться сравнение концентраций продуктов, полученных при окислении метан-этановой смеси –  $C_i^{CH_4+C_2H_6}$  – с суммой концентраций тех же продуктов, но полученных при раздельном окислении метана и этана в аналогичных условиях –  $C_i^{\Sigma} = C_i^{CH_4} + C_i^{C_2H_6}$ .

На рис. 5 приведена зависимость концентрации  $C_2$ -углеводородов на выходе из реактора от времени контакта.

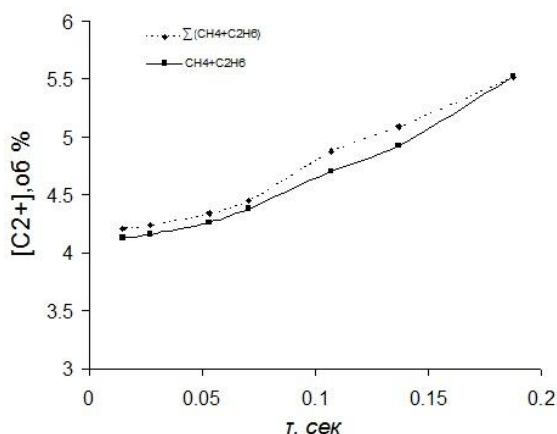


Рис. 5. Зависимость концентрации C<sub>2</sub>-углеводородов на выходе из реактора от времени контакта. Сплошная линия – совместное окисления, пунктирная линия – раздельное окисление (t=860°C).

Можно видеть, что их суммарная концентрация в продуктах окисления смеси метана и этана лишь незначительно отличается от суммы концентраций углеводородов C<sub>2</sub>, полученной при раздельном окислении. Напротив, как показано на рис. 6, количество этилена, образующегося при совместном окислении метана и этана заметно выше, чем при раздельном окислении этих углеводородов. Разница в концентрациях увеличивается по мере увеличения времени пребывания реагентов в реакторе и, соответственно, степени превращения реагентов.

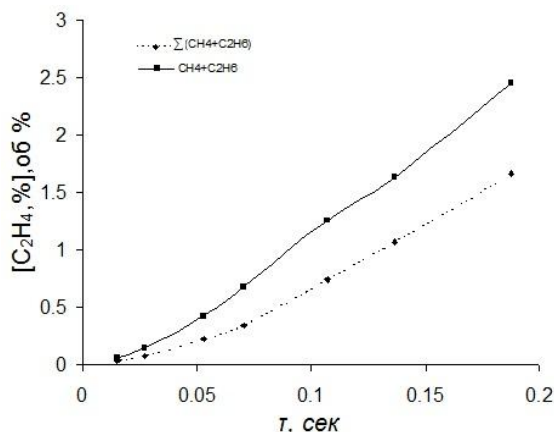


Рис. 6. Зависимость концентрации этилена на выходе из реактора от времени контакта. Сплошная линия – совместное окисление, пунктирная линия – раздельное окисление (t=860°C).

Важно отметить, что при окислении метан-этановых смесей также возрастает и количество оксидов углерода в продуктах реакции по сравнению с их раздельным окислением (рис. 7).

Таким образом, полученные результаты показывают, что в отличие от процесса газозафазного окисления, в присутствии катализатора NaWMn/SiO<sub>2</sub> наличие метана в реакционной смеси не снижает скорость превращения этана, а, наоборот, приводит к заметному сниже-

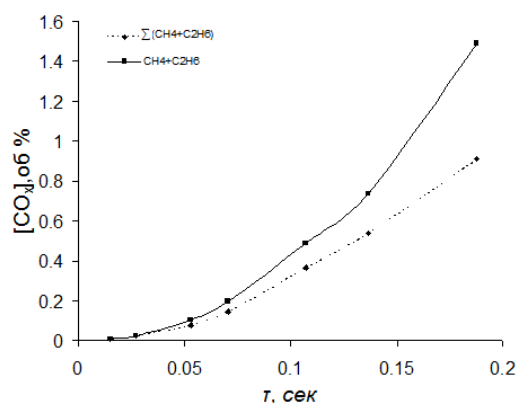


Рис. 7. Зависимость концентрации оксидов углерода на выходе из реактора от времени контакта. Сплошная линия – совместное окисления, пунктирная линия – раздельное окисление (t=860°C).

нию концентрации этана на выходе из реактора при одновременном увеличении доли этилена в продуктах реакции. Это, по-видимому, говорит о том, что в присутствии метана в реакционной смеси увеличивается скорость дегидрирования этана в этилен, что хорошо согласуется с данными работы [15]. С другой стороны, тот факт, что суммарная концентрация углеводородов C<sub>2</sub> при совместном окислении остается практически постоянной (рис. 5), при одновременном увеличении концентрации этилена и оксидов углерода (рис. 6), очевидно, указывает на то, что скорость превращения метана в присутствии этана должна также увеличиваться. Другими словами, имеет место взаимное увеличение скорости превращения углеводородов при их одновременном присутствии в реакционной смеси.

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные не позволяют сделать конкретных предположений о механизме наблюдаемого кинетического сопряжения. При этом можно утверждать, что при гетерогенно-гомогенном протекании процесса вклад в суммарную скорость превращения реагентов дают как стадии, протекающие при непосредственном участии активной поверхности катализатора, так и чисто гомогенные стадии, в т.ч. с участием частиц радикальной природы. В зависимости от того, присутствует ли тот или иной углеводород в реакционной смеси, количественный, а также качественный состав радикальных пулов может сильно меняться, что, в конечном счете, должно оказывать влияние на скорости превращения реагентов. Так, например, можно считать надежно установленным, что в процессе ОКМ активация метана протекает при его взаимодействии с кислородсодержащим активным центром катализатора с образованием свободного метильного радикала:

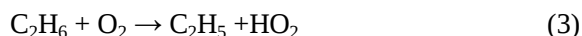


Как было показано в работе [16], при наличии метильных радикалов в реакционной смеси большой вклад в суммарную скорость превращения этана может вносить реакция:

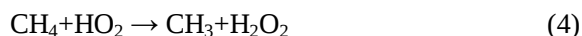


Возможно, именно протеканием реакции (2) объясняется наблюдаемое в настоящей работе увеличение скорости превращения этана при окислении метан-этановых смесей.

С другой стороны, при одновременном превращении метана и этана, последний, являясь более реакционноспособным, будет легко вступать в реакцию газозафазного окисления:



Образующиеся при этом гидроперикисные радикалы могут в свою очередь приводить к дополнительной активации метана:



Однако подтвердить или опровергнуть сделанные выше предположения возможно лишь на основе численного моделирования протекающих в системе свободно-радикальных процессов с использованием детальных гетерогенно-гомогенных стадийных схем, что выходит за рамки настоящей работы.

### Заключение

Представленные в данной работе результаты показывают, что при типичных условиях ОКМ (температурах и временах контакта) могут

с высокой скоростью протекать реакции газозафазного окисления целевых продуктов реакции - углеводородов  $\text{C}_2$ . При этом поверхность кварца является эффективным «гасителем» гомогенного окисления. В присутствии одного из наиболее эффективных катализаторов ОКМ –  $\text{NaWMn/SiO}_2$  – процесс окисления этана протекает с гораздо меньшей скоростью, чем в пустом реакторе, но с более высокой, чем на кварце. Важно отметить, что при окислении этана в области температур 800–860°C в присутствии данного катализатора основным продуктом реакции является этилен, тогда как при гомогенном окислении этана при этих же условиях селективность по этилену близка к нулю. По-видимому, в данном случае катализатор играет двойную роль: с одной стороны, в его присутствии реакция окислительного дегидрирования становится основным каналом превращения этана, с другой стороны, катализатор сам по себе является эффективным ингибитором реакций газозафазного окисления  $\text{C}_2$ -углеводородов.

Присутствие метана в реакционной смеси приводит к заметному снижению скорости гомогенного окисления этана. Напротив, при одновременном окислении метана и этана в присутствии катализатора  $\text{NaWMn/SiO}_2$  наблюдается взаимное увеличение скорости превращения обоих углеводородов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00668 А).*

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Крылов О.В., Арутюнов В.С. // Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 350с.
2. Sinev M.Yu., Fattakhova Z.T., Lomonosov V.I., Gordienko Yu. A. Kinetics of oxidative coupling of methane: Bridging the gap between comprehension and description // J. Nat. Gas Chem. 2009. V. 18(3). Is. 3. P. 273–287.
3. Shi C., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Origin of Carbon Oxides during the Oxidative Coupling of Methane // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 8371–8376.
4. Nelson P.F., Cant N.W. Oxidation of  $\text{C}_2$  hydrocarbon products during the oxidative coupling of methane over a lithium/magnesia catalyst // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3756–3761.
5. Ekstrom A., Lapszewicz J.A., Campbell I. Origin of the low limits in the higher hydrocarbon yields in the oxidative coupling reaction of methane // Appl. Catal. 1989. V. 56(1). L29–L34.
6. Ломоносов В.И., Усманов Т.Р., Синев М.Ю., Бычков В.Ю. Закономерности окисления этилена в условиях реакции окислительной конденсации метана // Кинетика и катализ. 2014 Т. 55. № 4. С. 498–505.
7. Morales E., Lunsford J.H. Oxidative dehydrogenation of ethane over a lithium-promoted magnesium oxide catalyst // J. Catal. 1989. V. 118. P. 255–265.
8. Conway S.J., Lunsford J.H. The oxidative dehydrogenation of ethane over chlorine-promoted lithium-magnesium oxide catalysts // J. Catal. 1991. V. 131(2) P. 513–522.
9. Consay S.J., Wang D.J., Lunsford J.H. Selective oxidation of methane and ethane over  $\text{Li}^+$ - $\text{MgO}$ - $\text{Cl}^-$  catalysts promoted with metal oxides // Appl. Catal. A. 1991. V. 79(1). P. L1–L5.
10. Mackie J.C., Smith J.G., Nelson P.F., Tyler R.J. Inhibition of  $\text{C}_2$  oxidation by methane under oxidative coupling conditions // Energy Fuels. 1990. V. 4(3). P. 277–285.
11. Магомедов Р.Н., Прошина А.Ю., Пешнев Б.В., Арутюнов В.С. Влияние газовой среды и гетерогенных факторов на газозафазный окислительный крекинг этана // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 413–419.

12. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% РbO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 1. Кинетика окисления метана // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 4. С. 855–859.

13. Синев М.Ю., Корчак В.Н., Крылов О.В. . Кинетика окислительной конденсации метана в присутствии катализатора 40% РbO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2. Кинетика окисления этана и этилена // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 4. С. 860–864.

14. Ломоносов В.И., Гордиенко Ю.А., Синев М.Ю. Кинетические закономерности окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 474–486.

15. Zhang Y.D., Li S.B., Liu Y., Lin J.Z., Lu G.G., Yang X.Z., Zhang J. Cofeeding of methane and ethane over Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> catalyst to produce ethylene // Stud. Surf. Sci. Catal. 1998. V. 119. P. 599–604.

16. Labinger, J.A., Ott, K.C., Mechanistic studies on the oxidative coupling of methane // J. Phys. Chem. 1987. V. 91(11). P. 2682–2684.

## CONJUGATION EFFECTS DURING ETHANE OXIDATION IN THE CONDITIONS OF OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

V.I. Lomonosov<sup>1</sup>®, T.R. Usmanov<sup>2</sup>, M.Yu. Sinev<sup>1</sup>, S.N. Antonyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

<sup>2</sup>M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

®Corresponding author e-mail: vlomonosov@schag.ru

*Ethane conversion under the conditions of oxidative coupling of methane (OCM) has been investigated. In an empty reactor above 800°C, ethane oxidation occurs at a higher rate, and its main product is carbon monoxide. In the presence of NaWMn/SiO<sub>2</sub> catalyst the rate of ethane oxidation noticeably decreases, and ethylene becomes the main product of the reaction. Thus, it is demonstrated that the catalyst, on one hand, is an effective inhibitor of unselective gas phase oxidation processes, and on the other hand, it substantially changes the hydrocarbon conversion routes. The complex kinetic conjugation during ethane oxidation in the presence of an excess of methane in the reaction mixture is observed. In the case of homogeneous ethane oxidation, methane acts as the gas-phase oxidation inhibitor, presumably by reducing chain reactions contribution to the overall reaction rate. On the contrary, during the oxidation of a methane-ethane mixture over NaWMn/SiO<sub>2</sub> catalyst, a strong mutual effect of the hydrocarbon components on the rate and direction of their transformation is observed.*

**Keywords:** oxidative coupling of methane, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbon oxidation, kinetic, heterogeneous-homogeneous processes, conjugation effects.