

1,2,7-Триоднафталин (1в). Продукт **1в**, полученный после синтеза № 2, очищали от примеси нитросоединений хроматографированием на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 1,2,7-Триоднафталин **1в** – белое волокнистое вещество. Выход 2,73 г (5,5 %). Т. пл. 160...161 °С (этилацетат). ИК-спектр (нуйол) 870 см^{-1} , (деформационные колебания связей С–Н изолированного атома водорода), 830 см^{-1} (деформационные колебания С–Н-связей двух смежных водородов). ЯМР ^1H (C_6H_6 , δ , м.д.) 7,61 (2- α -H), 8,11 (2- β -H) и 8,77 (1H). Масс-спектр: 506(M^+ , 100), 429(3), 379(15), 280(4), 252(74), 208(9), 181(10), 125(46), 99(13), 75(23), 45(8).

1,4-Диоднафталин (1г). Твердый продукт (синтез № 3) очищали от примеси нитросоединений

хроматографированием на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. Изомерную смесь диоднафталинов кристаллизовали из гептана. Выход соединения **1г** 4,6 г (24 %). Т. пл. 108...110 °С (лит. 108...110 °С [7]).

1-Иоднафталин (1д). Реакционную массу, полученную после первичной обработки синтеза № 4, хроматографировали для удаления нитросоединений на колонке с SiO_2 , элюируя гексаном. Гексан отгоняли. 2-Иоднафталин, содержащийся в виде примеси, удаляли перегонкой с водяным паром. Получили масло **1д**. Выход 7,74 г (61 %). Т. кип. 302...305 °С (лит. 305 °С [7]).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ. Грант № Э02-5.0-176.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Иодирование бензойной кислоты и бензойного альдегида в присутствии азотно-серной нитрующей смеси // Сообщения о научных работах Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 1953. – Вып. 3. – С. 9–11.
2. Новиков А.Н. Прямое иодирование бензола, толуола, хлорбензола, иодбензола и п-нитротолуола // Журнал общей химии. – 1954. – Т. 24. – № 4. – С. 655–657.
3. Тронов Б.В., Новиков А.Н. Галогенирование ароматических углеводородов и их производных в присутствии нитрующей смеси // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1960. – Т. 3. – № 5. – С. 872–875.
4. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис- α -дикетонов на основе диодидов аценафтена и нафталина. // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – Вып. 1. – С. 157–160.
5. Suzuki H., Nakamura K., Goto R. The direct iodination of polyalkylbenzenes bearing bulky groups // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1966. – V. 39. – № 1. – P. 128–131.
6. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. – М.: Госхимиздат, 1963. – С. 24.
7. Словарь органических соединений / Под ред. И. Хейльброна, Г. Бэнбери. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1946. – Т. 2. – С. 381, 384.

УДК 541.128; 66.097; 66.012.46

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В ЭТИЛЕН НА ОКИСДНЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

С.И. Галанов*, **, А.И. Галанов***, М.Ю. Смирнов***, О.И. Сидорова*, Л.Н. Курина*

*Томский государственный университет

E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

**Институт химии нефти СО РАН. г. Томск

***Томский политехнический университет

В реакции окислительной димеризации метана в этилен в условиях непрерывного и периодического режимов исследованы каталитические системы на основе оксида марганца, промотированные соединениями щелочных металлов. Максимальный выход этилена достигается в случае использования катализаторов, содержащих в своей структуре оптимальное соотношение фаз оксидов марганца и шпинели LiMn_2O_4 .

Синтез этилена окислительной димеризацией метана (ОДМ) позволит значительно расширить сырьевую базу нефтехимических производств, стать составной частью нефтехимических комплексов как основной или дополнительный источник этилена без существенных изменений структуры производств и технологий [1, 2]. Процесс может быть реализован в двух вариантах: непрерывном (совместная подача на катализатор метана и окислителя – кислород, воздух, закись азота) и периодическом (попеременная подача реагентов). Основные реакции ОДМ, протекающие при совмест-

ной подаче реагентов, отражены в схеме 1. В случае периодического процесса реакции превращения метана и продуктов реакции аналогичны, только вместо газофазного кислорода участвует кислород кристаллической решетки катализатора.

- 1) $2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -176,8 \text{ кДж/моль}$
- 2) $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -105,5 \text{ кДж/моль}$
- 3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -803,9 \text{ кДж/моль}$
- 4) $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -1490,2 \text{ кДж/моль}$
- 5) $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta\text{H} = -1329,7 \text{ кДж/моль}$
- 6) $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta\text{H} = -451,1 \text{ кДж/моль}$

Согласно схеме 1 все реакции превращения метана и продуктов димеризации экзотермичны, особенно нецелевые реакции глубокого окисления (3–6), в связи с чем для снижения теплонапряженности реактора важную роль играет повышение селективности процесса. Как правило, это достигается промотированием катализаторов, в случае ОДМ промоторами могут быть соединения щелочных или щелочноземельных металлов. Как отмечено в работе [3], для катализаторов ОДМ важную роль играет не только количество вводимого промотора, но и порядок внесения промотирующей добавки, анион, сопутствующий вводимому щелочному металлу, порядок формирования активной массы и прочее. Особенно это актуально для марганецсодержащих оксидных систем, т.к. возможно существование при температуре реакции нескольких оксидов с различными валентными состояниями марганца и его соединений со щелочными металлами, что может влиять на фазовый состав систем, их окислительно-восстановительные свойства и соответственно на селективность и выход целевого продукта – этилена.

Экспериментальная часть

Образцы катализаторов готовили, растворяя расчетные количества нитратов марганца (II), лития и фосфорной кислоты. Раствор выпаривали при перемешивании до получения однородной пасты, сушили при 200 °С в течение 2 ч; полученную массу прокаливали 7 ч при 900 °С. Состав полученных катализаторов соответствовал формуле $(y)Li_3PO_4 \cdot (100-y)MnOx$, где (y) отображает молярное соотношение фосфата лития и оксида марганца в каталитической системе (в %), а коэффициент кислорода (x) может изменяться в интервале 1,5...2. Количество промотирующей добавки Li_3PO_4 – 1, 6, 18, 24, 36 мол. %. Оксид марганца (III) приготовлен разложением при 800 °С гидроксида марганца (II), полученного осаждением 25 %-ным раствором аммиака из 0,1 М раствора $Mn(NO_3)_2$ при pH=12 и высушен при 200 °С. Катализатор с содержанием оксида лития 7,2 мас. % получен методом осаждения 0,1 М раствором LiOH из 0,1 М раствора $Mn(NO_3)_2$ с последующей сушкой при 200 °С и прокаливанием при 800 °С в течение 10 ч. Системы с содержанием оксида лития 5,0, 10,0 и 14,1 мас. % получены пропиткой при упаривании до сухого остатка гидроксида марганца (II) с расчетным количеством 0,1 М раствора гидроксида лития с последующим прокаливанием при 800 °С.

Каталитические свойства контактов исследованы на проточных каталитических установках с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 700...850 °С. Анализ продуктов – хроматографический. Соотношение реагентов при совместной подаче метана и воздуха – $CH_4:O_2:N_2=3,5:1:4$; время контакта варьировалось в интервале 0,1...1,0 с. Условия эксперимента при раздельной подаче реагентов изменялись в интервале: насыпной объем катализатора 3,9...7,9 см³, время контак-

та от 1 до 3,5 с. Цикл работы каталитического реактора: продувка разогретого реактора азотом, подача на катализатор метана (цикл димеризации) от 5 до 20 мин, продувка реактора азотом 2 мин, цикл реокисления катализатора (продувкой воздухом) от 5 до 20 мин, соответственно времени цикла димеризации, продувка реактора азотом 2 мин и повторение циклов. В реакционных газах определялась суммарная селективность, конверсия метана и выход за цикл 5 мин, затем осуществлялся общий сбор газов в течение последующих 5 мин (в таблицах и тексте – 10 мин цикл), затем осуществлялся отбор в течение 10 мин (20 мин цикл).

Исследование фазового состава каталитических систем проводили рентгеноструктурным методом на дифрактометре "ДРОН-3М" с использованием CuK_{α} -источника излучения. Содержание щелочных металлов в катализаторах определялось на пламенном фотометре ПАЖ-1.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Основные требования, предъявляемые к катализаторам ОДМ: многофункциональность и высокая стабильность в условиях реакции. Катализатор должен эффективно активировать метан, быть легко регенерируемым, доля реакций глубокого окисления углеводородов должна быть минимальна [2]. Эффективность процесса (совокупность высокой конверсии метана и селективности по этилену) при этом будет зависеть от свойств поверхностного и решёточного кислорода катализатора, которые, в свою очередь, обеспечиваются фазовым составом каталитических систем.

Согласно табл. 1 в случае совместной подачи метана и воздуха смешанный оксид Mn_2O_4 способствует глубокому окислению метана; в продуктах реакции ОДМ на β - Mn_2O_3 наблюдаются продукты димеризации с общей селективностью 32,2 %. Введение в β - Mn_2O_3 ионов лития в отличие от других щелочных металлов значительно увеличивает селективность и выход этилена. Рентгенофазовый анализ промотированных образцов показал, что только в литийсодержащем катализаторе сформирована фаза $LiMn_2O_4$, что, вероятно, способствует росту активности и селективности катализатора.

Таблица 1. Каталитические свойства оксидов марганца (непрерывный режим, $T=760$ °С, $\tau=1$ с)

Катализатор	Конверсия метана, % мол.	Селективность, %	
		C_2H_6	C_2H_4
Mn_2O_4	17,2	0	0
β - Mn_2O_3	16,1	14,3	17,9
Li_2O/β - Mn_2O_3	20,6	16,8	43,3
Na_2O/β - Mn_2O_3	12,1	9,1	0
K_2O/β - Mn_2O_3	10,9	10,3	0

Исследование фазового состава систем с содержанием оксида лития 5,0, 7,2, 10,0 и 14,1 мас. % по-

казало, что для данных систем также отмечается образование β - Mn_2O_3 и LiMn_2O_4 , и наблюдается увеличение содержания литий-марганцевой шпинели в катализаторе по отношению к β - Mn_2O_3 от количества вносимого щелочного промотора. Увеличение содержания в составе катализаторов фазы LiMn_2O_4 приводит к снижению общей активности контактов и выхода этилена (табл. 2).

Таблица 2. Влияние содержания Li_2O на каталитические свойства Li-Mn-O систем (непрерывный режим, $T=760^\circ\text{C}$, $\tau=1\text{ с}$)

Содержание Li_2O , % мас.	Конверсия метана, % мол.	Селективность, %		Выход C_2H_4 , % мол.
		C_2H_6	C_2H_4	
5,0	10,5	22,1	25,1	2,6
7,2	20,6	16,8	43,3	8,9
10,0	18,4	18,4	35,2	6,5
14,1	12,5	21,7	16,7	2,1

В работах [2, 4] было показано, что активность марганецсодержащих систем связана с изменением фазового состава контактов под воздействием реакционной среды с образованием и стабилизацией поверхностных активных композиций. По-видимому, активность литийсодержащих катализаторов связана с образованием каталитически активной двухфазной системы и, как следствие, большего количества поверхностных и объёмных дефектов кристаллической решётки контакта, которые являются, по мнению авторов [5], центрами, участвующими в процессе активации молекулы метана. Высокая каталитическая активность системы, содержащей 7,2 % оксида лития для реакций с газовой фазой кислородом, обусловлена наиболее оптимальным соотношением фаз β - Mn_2O_3 и LiMn_2O_4 .

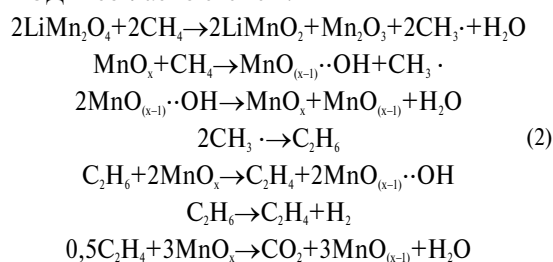
В случае проведения реакции ОДМ в периодическом режиме β - Mn_2O_3 – малоактивен, что связано с низкой подвижностью кислорода кристаллической решетки. В связи с этим более перспективно использовать оксид марганца Mn_2O_4 со стабилизацией его соединениями лития. Т.к. при высокой температуре реакции наблюдается унос лития с потерей каталитической активности [6], для стабилизации лития в каталитических системах на стадии формирования вводилась H_3PO_4 с образованием слаборастворимого Li_3PO_4 . Известно, что фосфат-ионы стабилизируют структуру Mn-систем и способствуют росту селективности в реакции ОДМ [7]. Согласно данным рентгенофазового анализа введение в структуру марганцевых систем ионов Li^+ и PO_4^{3-} способствует формированию многофазных систем, содержащих помимо оксидов марганца в степени окисления 2+...4+ также фосфата (Li_3PO_4), пиррофосфата лития ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) и соединений LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , что позволяет значительно увеличить селективность по C_2 -углеводородам (табл. 3).

Процесс окислительной димеризации метана (ОДМ) в периодическом режиме является нестационарным и подразумевает взаимодействие CH_4 с

поверхностным кислородом катализатора, с образованием $\cdot\text{CH}_3$ -радикалов, их последующей димеризацией в этан, который окислительно дегидрируется на поверхности катализатора до этилена или в газовой фазе с образованием водорода и этилена [2, 7]. Соответственно, эффективность катализаторов ОДМ в периодическом режиме помимо селективности в образовании C_2 -углеводородов и конверсии метана определяется длительностью рабочего цикла и зависит от поверхностных и объёмных свойств кислорода катализатора (скоростью диффузии кислорода из объема кристаллической решетки катализатора и скоростью взаимодействия поверхностного кислорода с метаном и продуктами димеризации).

Исследование каталитической активности марганецсодержащих катализаторов в образовании C_2 -углеводородов при различном времени контакта (1...3 с), температуре (800...850 $^\circ\text{C}$) и времени рабочего цикла (5...20 мин) показало, что сохраняются закономерности, аналогичные окислительной димеризации метана при совместной подаче метана и кислорода [1, 2]. Но существуют специфические особенности протекания периодического процесса. Так, конверсия метана снижается за время рабочего цикла, что связано с расходом кислорода катализатора, селективность по C_2 -углеводородам при этом возрастает (табл. 3).

Доля этилена в продуктах димеризации с длительностью рабочего цикла меняется в зависимости от используемого катализатора, времени контакта и температуры реакции. Это связано с различной подвижностью решеточного кислорода катализатора и различной температурной зависимостью скорости диффузии кислорода кристаллической решетки катализатора из объема к поверхности контактов, а так же содержанием фазы LiMn_2O_4 , которая так же может участвовать в реакции ОДМ согласно схеме 2.



Изменение этих факторов меняет скорость реакций дегидрирования и окислительного дегидрирования образующегося этана из метана. Для каждой каталитической системы существует свой оптимум условий реакции для достижения максимальной селективности и выхода этилена. Проведённая оценка каталитических свойств (конверсия метана, селективность по продуктам реакции) не позволяет однозначно указать наиболее оптимальную каталитическую систему. Определение оптимального катализатора затруднено, так как оптимумы исследованных систем по максимальному выходу этилена находятся в разных областях варь-

Таблица 3. Влияние времени контакта τ и длительности рабочего цикла, мин, на конверсию метана, селективность и соотношение этилена в продуктах реакции (периодический режим, $T = 850^\circ\text{C}$)

Катализатор	τ , с	Конверсия метана, % мол.			Селективность по C_2 -углеводородам, %			$(\text{C}_2\text{H}_4/\Sigma\text{C}_2\text{-углеводородов}) \cdot 100\%$		
		5 мин	10 мин	20 мин	5 мин	10 мин	20 мин	5 мин	10 мин	20 мин
MnO_x	1	25,1	8,9	0,4	0	0	0,2	0	0	0
	2	38,5	10,2	1,6	0	0	1,2	0	0	57,1
	3	56,4	37,2	3,7	0	0	4,1	0	0	100,0
1 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$	1	11,6	7,4	4,9	74,6	83,2	81,6	70,9	66,1	55,0
	2	18,6	6,0	3,3	41,8	57,9	41,1	100,0	100,0	100,0
	3	21,8	11,5	2,7	9,2	28,8	23,4	50,0	72,7	100,0
6 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$	1	7,1	6,5	2,2	85,1	85,9	91,0	45,9	45,5	20,0
	2	9,9	8,1	4,0	76,2	83,0	92,6	57,9	57,4	43,2
	3	12,3	16,3	14,1	70,2	85,7	95,3	72,1	55,7	47,8
18 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$	1	4,4	3,2	1,6	75,0	94,5	100,0	93,9	100,0	100,0
	2	9,8	5,0	1,8	46,7	66,7	100,0	91,3	100,0	100,0
	3	27,2	11,8	1,9	18,6	32,7	100,0	96,1	100,0	100,0
24 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$	1	7,2	1,6	1,0	66,3	94,0	100,0	78,7	84,2	80,0
	2	17,7	2,0	1,5	39,2	96,0	100,0	78,6	93,3	93,3
	3	18,5	6,8	1,8	37,4	49,1	100,0	80,9	81,8	100,0
36 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$	1	2,4	2,2	1,8	82,3	83,6	80,5	30,0	26,3	26,6
	2	3,5	2,9	2,5	79,4	79,4	81,2	42,8	43,4	33,3
	3	4,1	2,9	2,9	69,0	81,2	84,1	64,3	41,7	41,7

ирования параметров процесса. Поэтому за оптимум было предложено взять количество этилена, нарабатываемого с грамма катализатора за весь рабочий цикл (20 мин). Данные по влиянию количества промотора на интегральную производительность представлены на рисунке. Из рисунка следует, что наиболее высокая суммарная производительность по этилену наблюдается у катализатора с содержанием фосфата лития 1 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$, и обеспечивается за счет высокой конверсии метана; селективность по целевым продуктам при этом низка, особенно при больших временах контакта, табл. 3. Т.к. доля нецелевых реакций глубокого окисления метана и продуктов ОДМ при использовании 1 % мол. $\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{MnO}_x$ велика, это может приводить к превышению оптимальной температуры по слою за счет экзотермичных реакций (схема 1) и спеканию катализатора. Каталитические системы, содержащие большее количество лития, менее активны (конверсия метана ниже), но процесс ОДМ на них протекает с высокой селективностью, что значительно снижает тепловыделение (табл. 3).

Проведённые исследования позволяют сделать вывод, что для промышленного осуществления процесса в периодическом режиме оптимальной будет механическая смесь катализаторов с различным содержанием фосфата лития, что позволит

увеличить производительность реактора по этилену за рабочий цикл примерно в 1,5...2 раза. Одним из приемов, повышающих эффективность процесса применительно к исследованным системам может быть изменение времени контакта (скорости подачи метана) за время рабочего цикла. Поскольку при больших временах контакта (2...3 с) вначале рабочего цикла высока доля нецелевых реакций, то для достижения высокой селективности по C_2 -углеводородам вначале рабочего цикла время контакта минимально – 1 с. В последующем время контакта увеличивается к концу 20-мин цикла до 3 с, что позволит проводить процесс ОДМ с высокой конверсией метана и селективностью по C_2 -углеводородам. Для восстановления исходного – окисленного состояния катализатора достаточно 5 мин обработки воздухом при температуре реакции, вне зависимости от длительности рабочего цикла катализатора – 5, 10 или 20 минутного. Это позволяет предположить, что при реокислении восстановленной формы катализатора диффузия кислорода в объем каталитической системы происходит быстрее, по сравнению с рабочим циклом димеризации.

Помимо экспериментов по синтезу этилена из чистого метана проводились исследования по влиянию добавок этана (в количестве 2,4 % об.) к метану. Изучение влияния высших углеводородов на

окислительную димеризацию метана, помимо теоретического интереса, имеет большое прикладное значение, т.к. при промышленном синтезе этилена, последний извлекается из реакционной смеси, а метан с нарабатанным этаном возвращается в цикл. Добавка этана к метану позволяет увеличить концентрацию этилена в реакционных газах до 3,5...4 % об., что в 1,5...2 раза выше, чем при использовании чистого метана, соответственно возрастает производительность этилена. Из зависимости интегральной производительности катализатора от времени работы (рисунок, III, IV) видно, что оптимальными по производительности этилена являются каталитические системы, содержащие 1 % и 36 % фосфата лития. Однако катализатор, содержащий 1 % фосфата лития, при высокой производительности по этилену показал высокий выход CO_2 , что при реализации процесса в промышленных масштабах может приводить к перегреву катализатора, т.к. согласно термохимическим данным процесс образования CO_2 более экзотермичен, чем целевые реакции.

Использование метана как источник сырья для синтеза этилена с дальнейшей его переработкой в синтетическое топливо [8] или продукты нефтехимического синтеза [9], весьма привлекательно, но при этом необходимо решить ряд задач: повышение концентрации этилена в реакционных газах и утилизация тепла. Существует мнение, что установки синтеза этилена следует проектировать как теплоэнергетические [10]. По расчетам при синтезе этилена окислительной димеризацией метана при рас-

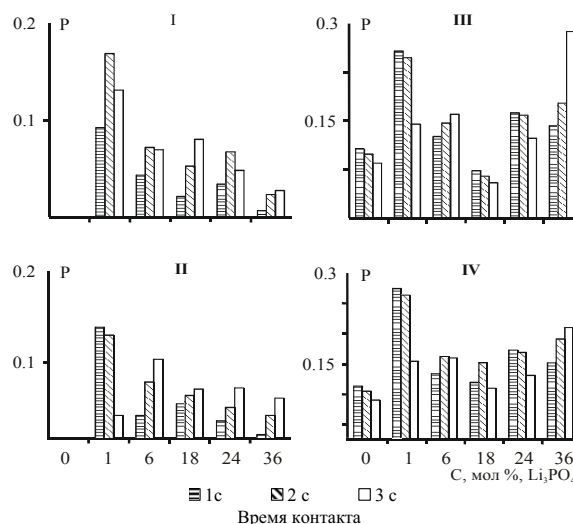


Рисунок. Зависимость интегральной производительности ($P - \text{г } (\text{C}_2\text{H}_4)/\text{г катализатора} \cdot \text{ч}$) Mn -содержащих катализаторов по этилену от содержания промотора и времени контакта. Рабочий цикл с метаном: I) 800, II) 850 °С. Рабочий цикл с метан-этановой смесью (2,4% C_2H_6): III) 800, IV) 850 °С

ходном коэффициенте по метану 3,1...3,6 т/т этилена выработка энергетического пара составит 27,5 т/т этилена [10]; согласно оценкам ВНИИОС – выработка технологического пара составит 14,8 Гкал/т этилена [1]. Инженерные решения по реализации процесса в промышленных условиях, прежде всего, должны быть направлены на решение проблемы теплосъема и утилизации тепловой энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мхитарова Д.А., Потёмкина Э.Д., Шепелёва Е.А., Ахапкина О.В. Прогностическое исследование в области технологии одностадийного превращения метансодержащего сырья. — М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. — 109 с.
2. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. — М.: Наука, 1998. — 360 с.
3. Carreiro J.A.S.P., Baerns M. Oxidative Coupling of Methane. Catalysts of Basic Materials // J. Catal. — 1989. — V. 117. — № 2. — P. 396–403.
4. Мамедов А.Х., Гулиев И.А. Некоторые аспекты активации марганцевых катализаторов окислительной конверсии метана в этилен // Вопросы кинетики и катализа. Химические основы формирования катализаторов: Межвуз. сб. науч. трудов. — Иваново, 1988. — С. 39–42.
5. Voskresenskaya E.N., Roguleva V.G., Anshits A.G. Oxidant activation over structural defects of oxide catalysts in oxidative methane coupling // Catal. Rev. — 1995. — V. 37. — № 1. — P. 101–144.
6. Галанов С.И., Курина Л.Н. Стабилизация хлорид-ионом фазового состава оловосодержащих катализаторов окислительной димеризации метана // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73. — Вып. 6. — С. 948–951.
7. Jones C.A., Leonard J.J., Sofranko J.A. The oxidative conversion of Methane to higher hydrocarbons over alkali-promoted Mn/SiO_2 // J. Catal. — 1987. — V. 103. — № 2. — P. 311–318.
8. Pat. 6596912 USA. МКИ C07C 002/04; 002/08; 002/12. Conversion of methane to C_4 -aliphatic products in high yields using an integrated recycle reactor system / J.H. Lunsford, S. Pak. Заявлено 24.05.2000; Опубл. 22.07.2003.
9. Пат. 2156246 Россия. МКИ C07D 301/10. Способ получения окиси этилена из метана по двухстадийной схеме / С.И. Галанов, Л.Н. Курина, А.И. Галанов, М.Ю. Смирнов. Заявлено 09.08.1999; Опубл. 20.09.2000, Бюл. № 26. — 14 с.
10. Меньшаков В.А., Чекрий П.С., Аксельбаум А.Л. и др. Каталитическая окислительная димеризация метана в этилен // Химическая промышленность. — 1993. — № 5. — С. 180–183.