

## О ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА В C<sub>2</sub>-УГЛЕВОДОРОДЫ НА БИНАРНЫХ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© А. М. Сардарлы, Т. А. Аббасова, Ф. К. Пашаева,  
С. Ч. Агаева

Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева  
Республика Азербайджан, Az1143 г. Баку, пр. Г. Джавида, 113.

Email:iradam@rambler.ru

*Прямое преобразование метана, основного компонента природного газа, в более ценные углеводороды C<sub>2</sub> (этан и этилен) открывает значительные возможности для утилизации природного газа. В данной статье исследован потенциал бинарных висмутсодержащих катализаторов в окислительной дегидродимеризации метана. Способность висмута активировать метан и способствовать образованию связей C-C делает его перспективным каталитическим материалом. Объединение висмута с другим металлом или оксидом (например, молибденом, ванадием, ниобием) в бинарном катализаторе дает возможность повысить активность и селективность по отношению к продуктам C<sub>2</sub>. В этом обзоре обсуждаются ключевые аспекты этого подхода, включая механизм реакции, роль висмутового компонента и сокатализатора, а также проблемы, связанные с контролем селективности продукта и стабильности катализатора. Несколько висмутсодержащих бинарных оксидов Bi-M (M = Mn, Al, Pb, Sr, Ti, Zr, Sn, W) изучены при 730 °C в качестве катализаторов промышленно перспективной реакции окислительной дегидродимеризации метана в этан и этилен. Фазовый состав наиболее эффективных из них (Bi-Mn, Bi-Pb, Bi-Al) исследован методом рентгенофазового анализа; выявлены их каталитически активные компоненты. Изученные в работе бинарные оксидные системы приготовлены методом термического разложения совместно осажденных гидроксидов металлов. Исходными соединениями служили в основном азотнокислые соли металлов, в случае титана и олова – хлориды, а при синтезе вольфрамсодержащего контакта – паравольфрамат аммония. Введением малых количеств оксидов щелочных металлов, особенно Li, в состав Bi-Mn оксида удалось улучшить показатели его действия и достичь довольно значимых значений выхода целевых веществ ~20% при 47%-ной конверсии метана и суммарной селективности по этану и этилену 47–48%.*

**Ключевые слова:** окислительная дегидродимеризация метана, этан, этен, оксиды щелочных металлов, промоторы, каталитически активные компоненты, фазовый состав.

### Введение

Окислительное дегидрирование углеводородов – сравнительно новый тип гетерогенно-каталитических реакций с участием кислорода, позволяющих получать ценные для практики дегидродимеры из доступного сырья [1–5]. Так, показана перспектива создания эффективного каталитического метода получения этана и этилена из метана, являющегося основным компонентом природного газа и в значительных количествах содержащегося в газах нефтедобычи, нефтепереработки и нефтехимии. По причине высокой стабильности и инертности в химических реакциях метан способен селективно превращаться в углеводороды C<sub>2</sub> при умеренно высоких температурах (700–800 °C) лишь при наличии окислителя и в присутствии активного и селективного катализатора. Анализ литературы в области окислительной дегидродимеризации метана [6–9] показывает, что в этой реакции почти не изучены висмутсодержащие оксидные системы, многие из которых способны катализировать дегидросочетание низших олефинов и толуола [10–12]. Представляло интерес выяснить, насколько они эффективны в аналогичной реакции метана.

### Методика эксперимента

Изученные в работе бинарные оксидные системы приготовлены методом термического разложения совместно осажденных гидроксидов металлов. Исходными соединениями служили в основном азотнокислые соли металлов, в случае титана и олова – хлориды, а при синтезе вольфрамсодержащего контакта – паравольфрамат аммония. Осаждение гидроксидов производили 25%-ным водным раствором аммиака с последующим упариванием образующихся суспензий при перемешивании. Полученную массу формовали, сушили при 130 °C и подвергали ступенчатой прокалке на воздухе в течение 12 часов. Верхнюю температуру прокалки (800 °C) выбирали исходя из условий каталитической реакции. Фазовый состав прокаленных катализаторов изучали методом рентгенографии на дифрактометре ДРОН-0.5. Удельную поверхность образцов измеряли хроматографически по тепловой десорбции аргона. Каталитическую активность висмутсодержащих оксидных систем в реакции окислительного превращения метана определяли в стеклянной проточной установке. Установка состоит из узла подготовки, регулирования и измерения расходов подаваемых из товарных баллонов газов (квалификации «ч»

с содержанием основного вещества 99.8%, дополнительно очищаемых и осушаемых в колонках с никельхромовым катализатором, активированным углем, молекулярными ситами и кобальтированным силикагелем); обогреваемого электропечью реактора, изготовленного из кварцевой трубки диаметром 15 мм и имеющего U-образную форму, и аналитического блока (хроматограф типа ЛХМ, через металлический шестиходовой кран сочлененный с установкой). Опыты выполнены в условиях, принятых в данной части за стандартные: температура 730 °С, состав смеси, об.-%:  $\text{CH}_4$  – 30,  $\text{O}_2$  – 20,  $\text{N}_2$  – 50, время контакта 12 с [13–14].

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения активности и селективности бикомпонентных висмутсо-держащих оксидов в реакции окислительной дегидродимеризации метана приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Каталитические свойства бинарных висмутсодержащих оксидов  
в окислительном превращении метана

Катализатор, Bi/M = 0.5	Конверсия $\text{CH}_4$ , %	Селективность, %		
		этилен	этан	$\text{CO}_2$
Bi–Mn–O	41.6	24.3	10.4	65.2
Bi–Al–O	25.0	13.9	24.9	61.2
Bi–Pb–O	23.0	22.0	14.8	63.2
Bi–Sr–O	18.0	17.4	10.2	72.4
Bi–Ti–O	13.0	следы	следы	99
Bi–Zr–O	11.0	12.2	6.3	81.5
Bi–Sn–O	1.0	следы	следы	99
Bi–W–O	1.0	следы	следы	99

\*Bi/Al = 1

Продуктами реакции были диоксид углерода, этан и этилен. Образование монооксида углерода и каких-либо других кислородсодержащих соединений практически не наблюдали.

Активность исследованных систем существенно зависит от природы второго компонента [15–17]. На олово- и вольфрамсодержащих образцах степень превращения метана (почти полностью в  $\text{CO}_2$ ) не превышала 1%. Наиболее эффективными в целевой реакции оказались висмут-марганцевая, висмут-алюминиевая и висмут-свинцовая оксидные композиции, катализирующие образование  $\text{C}_2$ -углеводородов с 35–38%-ной избирательностью при заметной (до 42%) глубине превращения метана. Варьированием состава висмут-свинцовой оксидной системы во всей области концентраций компонентов, включая индивидуальные оксиды, установлено (*рис. 1а*), что наилучшие показатели в целевой реакции демонстрирует представленный в *табл. 1* образец с атомным отношением  $\text{Bi/Pb} = 0.5$ . Активные селективные Bi–Pb оксидные образцы, судя по нашим рентгенографическим данным и данным [18–20], представляют собой полифазные системы, содержащие наряду с исходными оксидами также ряд соединений ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ ,  $3\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$  и т.п.). Среди висмут-алюминиевых катализаторов разного состава (*рис. 1б*) наибольшие значения выхода (12%) и селективности (41%) в отношении этана и этилена наблюдаются у контакта с 50–60 ат.-% висмута; оксид алюминия катализирует только глубокое окисление метана. По данным рентгенофазового анализа, наиболее активные в образовании  $\text{C}_2$ -углеводородов висмут-алюминиевые образцы содержат в своем составе фазу  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в сочетании с одним или двумя соединениями  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BiAlO}_3$  и  $\text{Bi}_{24}\text{Al}_2\text{O}_{39}$ . Соединение  $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ , в заметных количествах наблюдаемое в катализаторах, обогащенных алюминием, по-видимому, малоселективно в реакции оксидегидродимеризации метана.

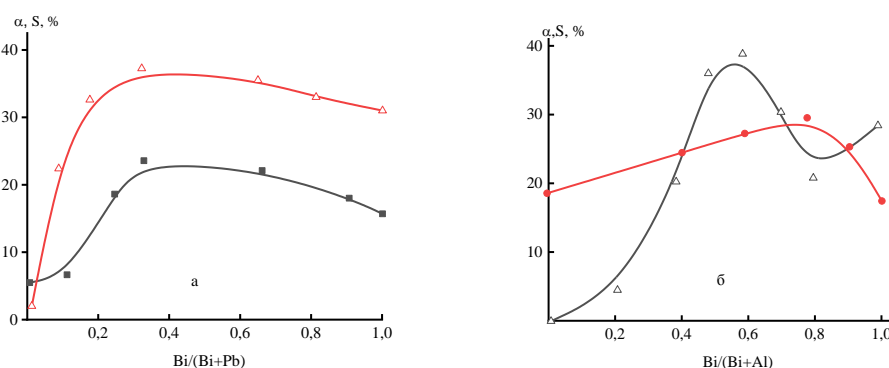


Рис. 1. Зависимости степени превращения метана (темные точки) и селективности в отношении  $\text{C}_2$ -углеводородов (светлые точки) от состава висмут-свинцовой (а) и висмут-алюминиевой (б) оксидных систем.

Данные по каталитической активности висмут-марганцевой оксидной системы приведены в *табл. 2*.

Таблица 2

Каталитические свойства висмут-марганцевой оксидной системы  
в окислительном превращении метана

Атомное отношение Bi:Mn	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Селективность, %			Выход C <sub>2</sub> , %
			Этилен	Этан	CO <sub>2</sub>	
0:100	5.3	25.8	Следы	Следы	99	–
11:89	4.7	45.0	6.2	4.7	89.1	4.5
25:75	4.9	34.4	22.2	9.4	68.4	9.9
33:67	3.8	41.7	24.3	10.4	65.3	14.4
43:57	4.4	37.7	10.1	6.4	83.5	6.1
67:33	7.1	37.0	13.3	6.9	79.9	7.5
100:0	6.3	15.7	17.2	14.0	68.8	4.9

Индивидуальный оксид марганца катализирует только глубокое окисление метана, но бинарные сочетания его с оксидом висмута характеризуются более высокой в сравнении с Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активностью в реакции оксидегидродимеризации метана. При 730 °С наибольший суммарный выход этана и этилена (14.4%) наблюдается на катализаторе с содержанием висмута 33 ат.%. Этот показатель при повышении температуры до 780 °С возрастает до 16.4%. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению активности катализатора, вызванному его плавлением и спеканием с кварцевым стеклом, из которого был изготовлен реактор. Согласно данным рентгенографического анализа (*рис. 2*), свежеприготовленный индивидуальный оксид висмута представляет собой чистую  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оксид марганца является смесью Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, количество которой не превышает 10–15%. Кроме этих оксидов, свежеприготовленные бикомпонентные катализаторы содержат фазу с наиболее интенсивными рефлексамми при  $d/p$  – 2.96, 3.12 и 5.76. Анализ значений межплоскостных расстояний и интенсивностей всех линий этой фазы позволил идентифицировать ее как соединение Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub>. Из него практически нацело состоит образец с оптимальным для его образования соотношением висмута к марганцу (33ат.% Bi, 67ат.% Mn). Она преобладает в образцах, содержащих 23 и 43 ат.% Bi, и в небольших количествах присутствует также и катализаторах с 11 и 67ат.% Bi (основными фазами в них являются соответственно  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В условиях реакции соединение Bi<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>10</sub> в составе проработавшего в течение 2 ч Bi–Mn катализатора с 33 ат.% висмута частично (~25–30%) распадается на  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*рис. 3*).

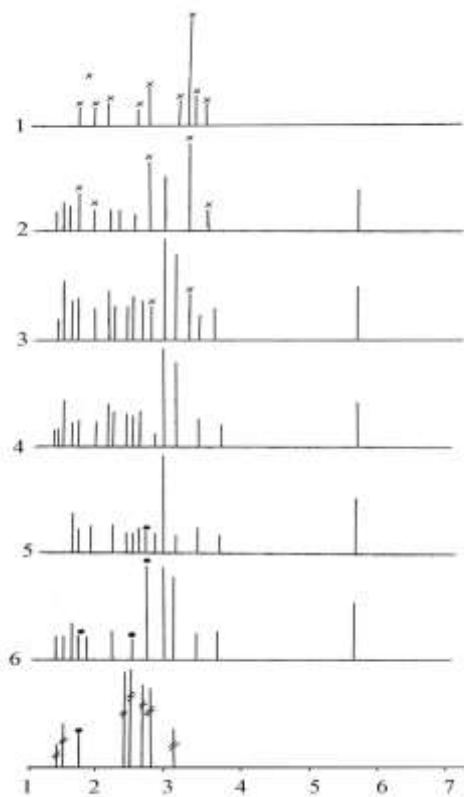


Рис. 2. Штрихрентгенограммы Bi–Mn оксидной системы. 1 – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Bi:Mn = 67:33, 3 – Bi:Mn = 43:57, 4 – Bi:Mn = 33:67, 5 – Bi:Mn = 25:75, 6 – Bi:Mn = 11:89, 7 – Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

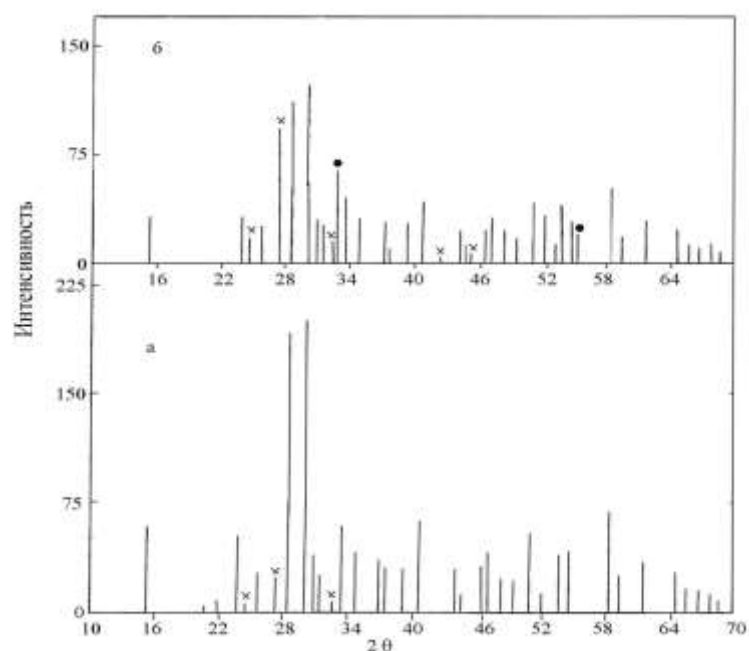


Рис. 3. Штрихрентгенограммы Bi-Mn оксидного катализатора с содержанием висмута 33 ат.% до (а) и после (б) реакции окислительного превращения метана.  
× –  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , • –  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , — –  $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ .

Наиболее эффективный из изученных Bi-Mn катализаторов с атомным отношением Bi/Mn = 0.5 промотирован добавлением к исходным растворам нитратов висмута и марганца на стадии их совместного осаждения аммиаком и небольших количеств гидроксидов щелочных элементов – калия, натрия и лития. Предварительными экспериментами показано, что такой метод синтеза модифицированных висмут-марганцевых катализаторов более эффективен, чем пропитка гидроксидами щелочных металлов готового Bi-Mn контакта.

На рис. 4 представлены данные о влиянии количества лития на каталитические свойства висмут-марганцевой оксидной композиции. Видно, что введение в ее состав 2.8 ат.% лития увеличивает как степень превращения метана, так и суммарную избирательность по углеводородам  $\text{C}_2$  [21]. При дальнейшем увеличении концентрации добавки эти показатели снижаются. По-видимому, содержание щелочной добавки 2.8 ат.% близко к оптимальному. Исходя из этого, в Bi-Mn катализатор были введены такие же количества натрия и калия. Результаты определения каталитической активности модифицированных контактов в одинаковых условиях даны в табл. 3.

Таблица 3

Показатели реакции оксидегидродимеризации метана на Bi-Mn (Bi/Mn = 0.5)  
оксидных катализаторов, модифицированных 2.8 ат.% щелочных металлов

Катализатор	Конверсия $\text{CH}_4$ , %	Селективность			Выход $\text{C}_2$ , %
		Этилен	Этан	$\text{CO}_2$	
Bi-Mn	41.7	24.3	10.4	65.3	14.4
Bi-Mn-K	43.0	21.9	14.7	63.4	15.7
Bi-Mn-Na	43.9	24.8	14.3	60.9	17.2
Bi-Mn-Li	46.8	28.3	14.8	56.9	20.2
	*48.0	31.2	15.3	53.5	22.3

\*- данные при 780 °С.

Видно, что эти щелочные добавки благоприятно сказываются на показателях висмут-марганцевого катализатора, повышая как степень превращения метана, так и избирательность образования этилена и этана. На калий- и натрийсодержащих образцах выход  $\text{C}_2$ -углеводородов составляет 16–17% против 14.4% на немодифицированном катализаторе. Еще более эффективной является добавка лития: содержащий его контакт дает при 730 °С более чем 20%-ный выход целевых веществ, возрастающий при повышении температуры реакции до 760 °С до 22.3%. Суммарная избирательность по этану и этилену при этом достигает 47%.

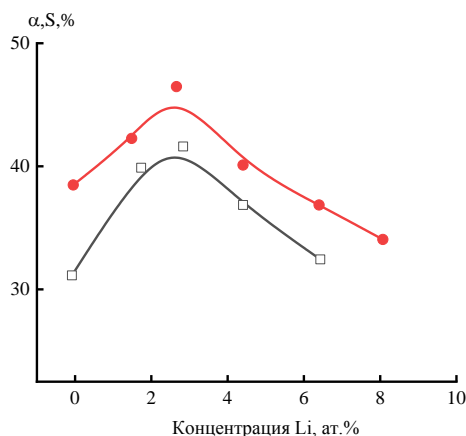


Рис. 4. Влияние количества введенного в Bi–Mn катализатор лития на конверсию метана (1) и селективность образования C<sub>2</sub> – углеводородов (2) при 730 °C.

### Заключение

При окислительной дегидродимеризации метана в углеводороды C<sub>2</sub> с использованием бинарных висмут-содержащих катализаторов, с помощью введения малых количеств оксидов щелочных металлов, особенно Li, в состав Bi–Mn оксида удалось улучшить показатели его действия, и это открывает значительные перспективы для эффективной конверсии природного газа в ценное химическое сырье. Уникальная способность висмута активировать метан в сочетании с возможностью избирательного образования связей C–C в бинарных катализаторах делает этот подход привлекательным способом использования природного газа [22]. Несмотря на то, что остаются проблемы с контролем селективности продукта и обеспечением стабильности катализатора, текущие исследования активно направлены на устранение этих ограничений. Продолжающееся исследование конструкции катализатора, условий реакции и понимания механизма будет иметь решающее значение для реализации всего потенциала этой технологии. Разработка эффективных и надежных катализаторов на основе висмута может проложить путь к более устойчивому и универсальному подходу к конверсии природного газа, открывая новые возможности для химической промышленности.

### ЛИТЕРАТУРА

- Murthy R., Liu Y., Wu G., Diao Y., Shi C. Oxidative coupling of methane: perspective for high-value C<sub>2</sub> chemicals // *Journal Crystals*. 2021. No. 11(9). P. 1011. DOI: 10.3390/cryst11091011.
- Deng J., Chen P., Xia S., Zheng M., Song D., Lin Y., Liu A., Wang X., Zhao K., Zheng A. Advances in oxidative coupling of methane // *Atmosphere*. 2023. No. 14(10). P. 1538–1549.
- Chen R., Weng G. M. Sustainable Energy Resources for Driving Methane Conversion // *Adv. Energy Mater.* 2023. No. 13(36). P. 1734. DOI: 10.1002/aenm.202301734.
- Huang J., Zhao K., Jiang S., Kang S., Lin Y., Huang Z., Zheng A., Zhao Z. // Heteroatom-doping regulated Mg<sub>6</sub>MnO<sub>8</sub> for improving C<sub>2</sub>+ hydrocarbons during chemical looping oxidative coupling of methane // *Fuel Process. Technol.* 2022. Vol. 235. Art. 107352. DOI: 10.1016/j.fuproc.2022.107352.
- Мамедов Э. А., Соколовский В. Д. Окислительная дегидродимеризация углеводородов. Новосибирск: Наука. 1992. 187 с.
- Аншиц А. Г., Воскресенская Е. Н. Окислительная конденсация метановой процесс переработки природного газа // *Соросовский образовательный журнал*. 1999. No. 9. С. 38–43.
- Egorysheva A. V., Ellert O. G., Zubavichus Y. V., Gajtko O. M., Efimov N. N., Svetogorov R. D., Murzin V. Yu. New complex bismuth oxides in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–NiO–Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system and their properties // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 225. P. 97–104. DOI: 10.1016/j.jssc.2014.12.001.
- Dapcevic A., Poleti D., Karanovic L., Miladinovic J. M. Investigation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich part of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO phase diagram // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2017. Vol. 82. No. 12. P. 1433–1444. DOI: 10.2298/JSC170711111D.
- Мамедов Э. А. Окислительные реакции дегидродимеризации и циклизации ненасыщенных углеводородов на оксидных катализаторах // *Успехи химии*. 1981. Т. 50. №3. С. 544–567.
- Shyamkumar S., Reshmi P. R., Muthuambika T., Parida S. K., Ganesan R. The standard molar enthalpies of formation of PbBi<sub>12</sub>O<sub>19</sub>(s) and φ-Pb<sub>5</sub>Bi<sub>3</sub>O<sub>17</sub>(s) by solution calorimetry // *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2021. Vol. 155. DOI: 10.1016/j.jct.2020.106351.
- Байдинова И. В., Вислоцкий В. П., Мустафаев Н. М., Мамедов Э. А., Ризаев Р. Г. Окислительная дегидромеризация метана на висмут-содержащих оксидных катализаторах // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. №2. С. 483–486.
- Yan L., Zhang J., Gao X., Song F., Wang X., Zhang T., Liu X., Meng X., Zhang Q., Han Y., Tan Y. Oxidative coupling of methane over Mo–Sn catalysts // *Journal Chemical Communication*. 2021. No. 98. P. 13297–13300. DOI: 10.1039/D1CC04821J.
- Миначев Х. М., Усачев Н. Я., Удуг В. Н., Ходаков Ю. С. Окислительная конденсация метана – новый путь синтеза этана, этилена и других углеводородов // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. №3. С. 385–404.
- Murthy R. Investigation on Sr doped La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore as effective catalyst for oxidative coupling of methane // *Mod. Chem. Ind.* 2021. DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.
- Sourav S., Wang Y., Kiani D., Balrusaitis J., Fushimi R. R., Wachs I. E. Resolving the types and origin of active oxygen species present in supported Mn–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for oxidative coupling of methane // *ACS Catalysis*. 2021. Vol. 11(16). P. 10288–10293. DOI: 10.1021/acscatal.1c02315.

16. Kiani D., Sourav S., Wachs I. E., Baltrusaitis J. Oxidative coupling of methane (OCM) by SiO<sub>2</sub>-supported tungsten oxide catalysts promoted with Mn and Na // ACS Catal. 2019. No. 9. P. 5912–5928. DOI: 10.1021/acscatal.9b01585.
17. Wang P., Zhao G., Liu Y., Lu Y. TiO<sub>2</sub>-doped Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for oxidative coupling of methane: solution combustion synthesis and MnTiO<sub>3</sub>-dependent low-temperature activity improvement // Appl. Catal. A: Gen. 2017. Vol. 544. P. 77–83. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.07.012.
18. Бармин И. В., Кулис И. Д. Сжиженный природный газ: вчера, сегодня, завтра. Москва. Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2009. 256 с.
19. Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N., Sntenkova, Y. M. Single-atom catalysts in methane chemistry // Russian Chemical Reviews. 2023. Vol. 92(5). RCR5079. DOI: 10.57634/RCR5079.
20. Yoon S., Lim S., Choi J. W., Suh D. J., Song K. H., Ha J. M. // Study on the unsteady state oxidative coupling of methane: Effects of oxygen species from O(2), surface lattice oxygen, and CO<sub>2</sub> on the C<sub>2+</sub> selectivity // RSC Adv. 2020. No. 10. P. 35889–35897. DOI: 10.1039/D0RA06065H.
21. Kondratenko E. V., Peppel T., Seeburg D., Kondratenko V. A., Kalevaru N., Martin A., Wohlrab S. // Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: Current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation // Catal. Sci. Technol. 2017. No. 7. P. 366–381. DOI: 10.1039/C6CY01879C.
22. Sun W., Zhao G., Gao Y., Si J., Liu Y., Lu Y. An oxygen carrier catalyst toward efficient chemical looping-oxidative coupling of methane // Appl. Catal. B: Environ. 2022. Vol. 304. Art. 120948. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120948.

*Поступила в редакцию 20.02.2025 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.3.2

**ON THE PROCESS OF OXIDATIVE DEHYDRODIMERIZATION OF METHANE INTO C<sub>2</sub>-HYDROCARBONS ON BINARY BISMUTH-CONTAINING CATALYSTS****© A. M. Sardarly\*, T. A. Abbasova, F. K. Pashayeva,  
S. Th. Agayeva***Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after acad. M. Nagiyev  
113 H.Javid pr. Az-1143 Baku, Republic of Azerbaijan.**\*Email: afet.sardarly@gmail.com*

Direct conversion of methane, the main component of natural gas, into more valuable C<sub>2</sub> hydrocarbons (ethane and ethylene) opens up significant opportunities for natural gas utilization. This article explores the potential of binary bismuth-containing catalysts in the oxidative dehydrodimerization of methane. Bismuth's ability to activate methane and promote the formation of C–C bonds makes it a promising catalytic material. Combining bismuth with another metal or oxide (e.g. molybdenum, vanadium, niobium) in a binary catalyst provides the opportunity to increase activity and selectivity towards C<sub>2</sub> products. This review discusses key aspects of this approach, including the reaction mechanism, the role of the bismuth moiety and cocatalyst, and the challenges associated with controlling product selectivity and catalyst stability. Several bismuth-containing binary oxides Bi–M (M = Mn, Al, Pb, Sr, Ti, Zr, Sn, W) have been studied at 730°C as the catalysts for the industrially promising reaction of oxidative dehydrodimerization of methane into ethane and ethane. Phase composition of most efficient of them (Bi–Mn, Bi–Pb, Bi–Al) was investigated by XRD; the nature of their catalytically active components was revealed. The binary oxide systems studied in this work were prepared by the thermal decomposition of co-precipitated metal hydroxides. The starting compounds were mainly metal nitrate salts, in the case of titanium and tin – chlorides, and in the synthesis of tungsten-containing contact – ammonium paratungstate. The practically valuable yields of the aimed C<sub>2</sub>-hydrocarbons (~20–22%) at the methane conversion of 47% and total selectivity to ethane and ethane of 47–48% were reached by means of the insertion of small amounts of alkali metal oxides, especially Li, into Bi–Mn oxide.

**Keywords:** methane oxidative dehydrodimerization, etane, alkali metal oxide promoters, catalysts active components, phase composition.

*Received 20.02.2025.***Об авторax / About the authors****САРДАРЛЫ Афет Мадат кызы**

Институт катализа и неорганической химии  
им. акад. М. Нагиева Министерства Науки и Образования  
Азербайджанской Республики, Республика Азербайджан  
Научный сотрудник  
Researcher ID: AZE 14486108

**АББАСОВА Тамилла Агагасан**

Институт катализа и неорганической химии  
им. акад. М. Нагиева Министерства Науки и Образования  
Азербайджанской Республики, Республика Азербайджан  
Ведущий научный сотрудник  
Researcher ID: AA4620384

**ПАШАЕВА Фирюза Керим**

Институт катализа и неорганической химии  
им. акад. М. Нагиева Министерства Науки и Образования  
Азербайджанской Республики, Республика Азербайджан  
Ведущий научный сотрудник  
Researcher ID: AZEN 02439633

**АГАЕВА Сабина Чингиз**

Институт катализа и неорганической химии  
им. акад. М. Нагиева Министерства Науки и Образования  
Азербайджанской Республики, Республика Азербайджан  
Старший лаборант  
Researcher ID: AA2177774

**SARDARLY Afet Madat**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after Acad. M. Nagiyev of the Ministry of Science and Education  
of the Republic of Azerbaijan, Republic of Azerbaijan  
Researcher  
ORCID ID: 0009-0005-6429-6853  
Researcher ID: AZE 14486108

**ABBASOVA Tamilla Agagasan**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after Acad. M. Nagiyev of the Ministry of Science and Education  
of the Republic of Azerbaijan, Republic of Azerbaijan  
Leading researcher  
ORCID ID: 0009-0007-7104-1423.  
Researcher ID: AA4620384

**PASHAEVA Firuza Kerim**

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after Acad. M. Nagiyev of the Ministry of Science and Education  
of the Republic of Azerbaijan, Republic of Azerbaijan  
Leading researcher  
ORCID ID: 0009-0007-7189-854X  
Researcher ID: AZEN 02439633

**AGHAYEVA Sabina Chingiz**

Senior Assistant, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after Acad. M. Nagiyev of the Ministry of Science and Education  
of the Republic of Azerbaijan, Republic of Azerbaijan  
ORCID ID: 0009-0003-4119-6337  
Researcher ID: AA2177774