

УДК 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

## НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Mo И Re

© 2019 г. А. А. Степанов<sup>1</sup>, В. И. Зайковский<sup>2,3</sup>, Л. Л. Коробицына<sup>1</sup>, А. В. Восмерилов<sup>1</sup> \*

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия

\*E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 17.04.2018 г.

После доработки 21.05.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Исследована неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на высококремнеземном цеолите типа ZSM-5, модифицированном наноразмерными порошками молибдена и рения. С помощью метода термопрограммированной десорбции аммиака получены данные о кислотных характеристиках катализаторов. Методом просвечивающей электронной микроскопией исследована микроструктура и состав каталитических систем Re/ZSM-5 и Re-Mo/ZSM-5. Показано, что модифицирование Mo-содержащего цеолита рением приводит к повышению его активности и стабильности в реакции дегидроароматизации метана.

**Ключевые слова:** метан, ароматические углеводороды, природный газ, цеолит, нанопорошки молибдена и рения.

**DOI:** 10.1134/S0028242119010143

Разработка процессов превращения природного и попутного нефтяного газов в ценные химические продукты, а не сжигание в факельных установках на месторождениях приведет не только к уменьшению негативного воздействия на окружающую среду, но и к предотвращению потери ценного углеводородного сырья, основным компонентом которого является метан. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, которые по своей активности в данном процессе располагаются в следующем ряду: Mo > W > Fe > V > Cr [1]. В работе [2] приводятся результаты исследования процесса превращения метана на катализаторах Re/ZSM-5, полученных методом пропитки цеолита водным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{ReO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  с последующим прокаливанием образцов при 500°Р. Отмечается, что активность Re-содержащих цеолитов в реакции дегидроароматизации метана сопоставима с активностью Mo/ZSM-5 катализаторов. По ряду физических свойств рений приближается к тугоплавким металлам VI группы (молибден, вольфрам), а также к металлам платиновой группы. По температуре плавления Re занимает второе место среди металлов,

уступая лишь вольфраму. Он является базовым компонентом при производстве катализаторов для процессов нефтепереработки, например, рениево-платиновых катализаторов, применяемых для получения высокооктанового компонента бензина. Основной проблемой катализаторов неокислительной конверсии метана является быстрая их дезактивация в ходе процесса. С целью повышения активности и продолжительности стабильной работы проводят их модифицирование различными металлами: La, Pt, V, Fe, Zn, Co, Ni и др. [3–6].

В настоящей работе приведены результаты исследований процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на Re/ZSM-5 и Re-Mo/ZSM-5 катализаторах, полученных методом твердофазного синтеза с использованием наноразмерных порошков (НПП) Mo и Re.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы Re/ZSM-5 и Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем сухого механического смешения H-формы цеолита ZSM-5 (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ) и наноразмерных порошков Mo и Re в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Нанопорош-

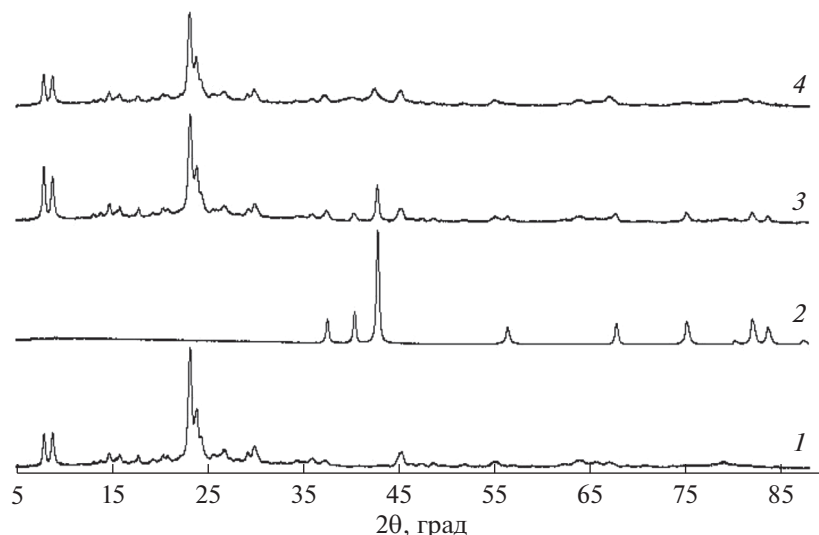


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов: 1 – ZSM-5; 2 – НПП Re; 3 – 5.0% Re/ZSM-5 (до реакции); 4 – 5.0% Re/ZSM-5 (после реакции).

ки Mo и Re были получены методом электрического взрыва соответствующих проводников в среде аргона. Средний размер частиц Mo составляет 70 нм, а частиц Re – 150 нм. Затем полученную смесь прокаливали при температуре 540°C в течение 4 ч. Содержание Mo в цеолите составляло 4.0 мас. %, а содержание Re – 5.0 мас. %. Катализаторы Re-Mo/ZSM-5 готовили добавлением нанопорошка Re к образцу 4.0% Mo/ZSM-5 с дальнейшим перемешиванием полученной смеси в вибрмельнице в течение 2 ч. Содержание рения в катализаторе Re-Mo/ZSM-5 варьировали от 0.1 до 5.0 мас. %.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker), используя монокромное  $\text{CuK}\alpha$ -излучение и Lynx-Eye-детектор. Сканирование проводили в диапазоне углов  $2\theta = 5^\circ\text{--}88^\circ$ , шаг 0.02 град, накопление в точке – 3 с.

Удельную поверхность катализаторов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micromeritics ASAP 2020 (США). Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводился с использованием многоточечного метода БЭТ.

Кислотные характеристики образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, который позволяет определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Концентрацию кислотных центров в них определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

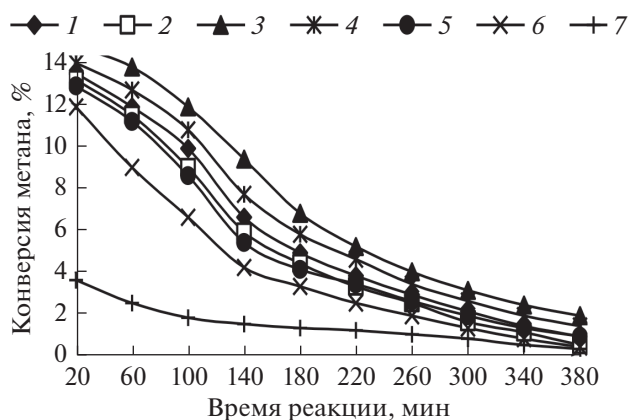
Структура катализаторов Re/ZSM-5 и Re-Mo/ZSM-5 исследована методом просвечивающей

электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) с использованием сканирующей моды в режиме Z-контраста (HAADF-STEM) [7]. Исследования выполнялись на электронном микроскопе атомного разрешения JEM-2200FS.

Процесс неокислительной конверсии метана проводили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении и температуре 750°C. Образец катализатора с размером частиц 0.5–1.0 мм помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 12 мм, объем загружаемого в реактор катализатора составлял 1 см<sup>3</sup>. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе гелия до 750°C, выдерживали при этой температуре в течение 10 мин, после чего прекращали подачу гелия и начинали подавать метан (степень чистоты 99.99 об. %) с объемной скоростью 1000 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции через каждые 40 мин работы катализатора анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2”. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся продуктов реакции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы цеолита ZSM-5, нанопорошка Re и образцов катализаторов 5.0% Re/ZSM-5 до и после проведения процесса неокислительной конверсии метана. Видно, что для обоих образцов катализатора 5.0% Re/ZSM-5 наблюдаются пики при 37.613, 40.454, 42.895, 56.394, 67.819, 75.259, 81.997, 83.659 град, характерные для металлического Re (PDF 01-089-2935), при этом присутствие фаз оксидов рения в катализаторе не наблюдается.

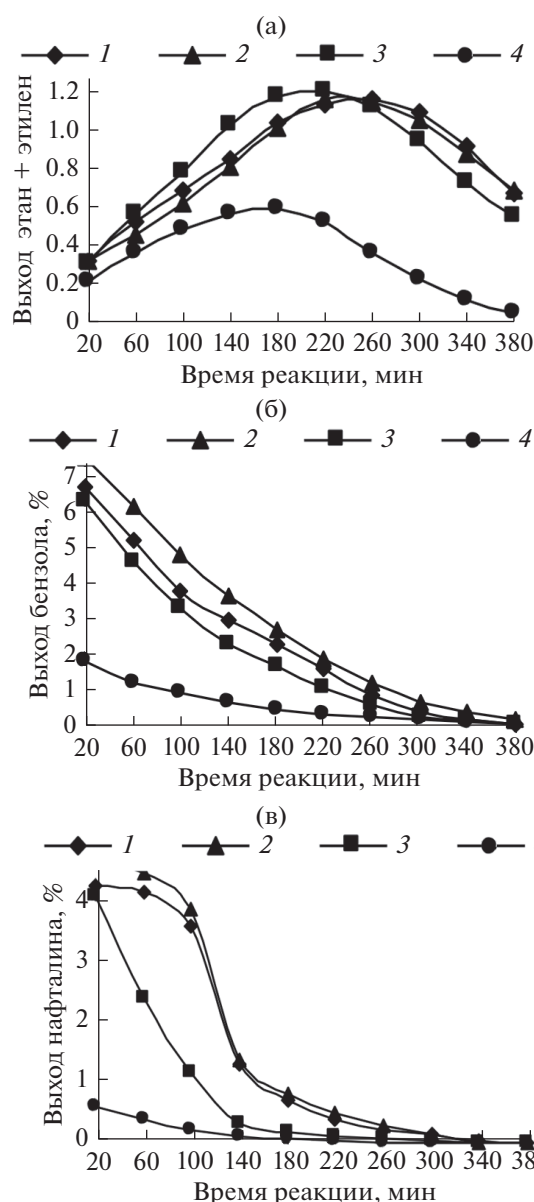


**Рис. 2.** Изменение конверсии метана на катализаторах Re–4.0% Mo/ZSM-5, содержащих различное количество рения, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.5; 4 – 0.7; 5 – 1.0; 6 – 2.0, и на катализаторе 5.0% Re/ZSM-5 (7), со временем их работы.

Результаты исследования активности катализаторов 4.0% Mo/ZSM-5 и 5.0% Re/ZSM-5, а также образцов Re–4.0% Mo/ZSM-5 с различным содержанием рения в реакции дегидроароматизации метана представлены на рис. 2. Видно, что по активности катализатор 5.0% Re/ZSM-5 значительно уступает образцу 4.0% Mo/ZSM-5. Максимальная степень превращения метана на катализаторах 5.0% Re/ZSM-5 и 4.0% Mo/ZSM-5 за 20 мин реакции составляет 3.6 и 13.5% соответственно. С ростом продолжительности процесса наблюдается снижение конверсии метана на обоих катализаторах.

С увеличением содержания НПП Re в катализаторе 4.0% Mo/ZSM-5 от 0.1 до 0.5% наблюдается повышение его активности в процессе превращения метана. Так, конверсия метана за 20 мин реакции на катализаторе 0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5 достигает 14.8% по сравнению с катализатором 4.0% Mo/ZSM-5, на котором она составляла 13.5%. Дальнейшее увеличение концентрации Re в катализаторе 4.0% Mo/ZSM-5 приводит к снижению его активности в конверсии метана. Степень превращения метана на катализаторе 2.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5 за первые 20 мин реакции составляет 11.9%. Для всех исследуемых Re–Mo/ZSM-5 катализаторов наблюдается снижение конверсии метана с ростом продолжительности процесса.

Анализ состава образующихся газообразных продуктов превращения метана, полученных на Re–Mo-содержащих цеолитах, показал, что в ходе реакции суммарный выход этана и этилена постепенно повышается, а затем после 180–260 мин процесса начинает снижаться в результате зауглероживания активных центров катализаторов (рис. 3а). Максимальное количество этана и этилена образуется на катализаторе 2.0% Re–4.0%



**Рис. 3.** Суммарный выход этана и этилена (а), бензола (б) и нафталина (в), образующихся на образцах Re–4.0% Mo/ZSM-5 с различным содержанием Re: 1 – 0; 2 – 0.5%; 3 – 2.0%, и на катализаторе 5.0% Re/ZSM-5 (4) со временем их работы.

Mo/ZSM-5 и составляет 1.2%. Однако после 220 мин реакции суммарный выход этана и этилена резко снижается, а уже после 300 мин работы этого катализатора он становится ниже, чем на других образцах. Наименьшее количество этана и этилена образуется на катализаторе 5.0% Re/ZSM-5, которое не превышает 0.6%.

Анализ жидких продуктов конверсии метана показал, что в их составе содержатся, преимущественно, бензол и нафталин (рис. 3б, в). Наибольшее количество бензола (7.5%) образуется на ка-

**Таблица 1.** Кислотные характеристики и удельная поверхность катализаторов

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г			$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$	
ZSM-5	201	435	710	286	996	377
4.0% Mo/ZSM-5	200	415	694	234	928	315
5.0% Re/ZSM-5	190	420	602	287	889	395
0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5	190	395	671	214	885	330
1.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5	185	390	658	193	851	337
2.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5	180	385	637	170	807	358

Примечание:  $T_I$ ,  $T_{II}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых;  $C_I$ ,  $C_{II}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

катализаторе Mo/ZSM-5, содержащем 0.5% Re, в первые 20 мин реакции (рис. 3б). На образце 1.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5 наблюдается снижение выхода бензола по сравнению с катализатором 4.0% Mo/ZSM-5. Наименьшее количество бензола (1.8%) за 20 мин реакции образуется на катализаторе 5.0% Re/ZSM-5. В ходе протекания процесса дегидроароматизации метана выход бензола снижается на всех катализаторах.

Добавка 0.5% рения к катализатору 4.0% Mo/ZSM-5 приводит к увеличению выхода нафталина на 0.4%, а после 100 мин реакции происходит резкое снижение выхода нафталина на обоих катализаторах (рис. 3в). На других образцах образуется существенно меньше нафталина как в начале процесса, так и в ходе его протекания.

Таким образом, дополнительное введение Re в Mo-содержащий цеолит не приводит к изменению качественного состава жидких продуктов превращения метана, а увеличивает их выход. Наибольшей активностью и стабильностью в процессе неокислительной конверсии метана характеризуется катализатор 0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5. Увеличение активности катализатора обусловлено уникальными свойствами рения, выполняющего как дегидрирующую, так и гидрирующую функцию, что приводит к снижению скорости образования кокса [8]. Кроме этого, рений, благодаря высокой температуре плавления, не подвергается рекристаллизации в процессе катализа [9].

Поскольку катализаторы неокислительной конверсии метана имеют бифункциональную природу действия [10–12], обусловленную участием как металлических активных центров, так и брэнстедовских кислотных центров самого цеолита, представляло интерес исследовать кислотные свойства цеолита ZSM-5 и его модифицированных молибденом и рением форм.

Результаты исследования кислотных свойств катализаторов представлены в табл. 1. Видно, что наибольшей концентрацией сильных кислотных центров характеризуется цеолит ZSM-5. Добавка

к нему нанопорошка Mo приводит к снижению силы и концентрации его кислотных центров: суммарное количество кислотных центров уменьшается с 996 до 928 мкмоль/г, а концентрация сильных кислотных центров – с 286 до 234 мкмоль/г. Наблюдаемые изменения кислотных свойств катализатора Mo/ZSM-5 связаны с тем, что при его прокаливании на воздухе при 540°C соединения молибдена частично локализуются на внешней поверхности цеолита, а часть мигрирует в каналы цеолита, где взаимодействует с кислотными центрами [13]. При высоких температурах прокаливания может происходить деалюминирование цеолитной матрицы с образованием молибдата алюминия –  $Al_2(MoO_4)_3$ , что приводит к разрушению кристаллической решетки цеолита [14]. Таким образом, в процессе приготовления катализатора происходит изменение состояния как молибдена, так и самой цеолитной матрицы. При этом характер изменения кислотных свойств цеолита при введении рения и молибдена различен.

Для катализатора 5.0% Re/ZSM-5 наблюдается снижение концентрации низкотемпературных кислотных центров, расположенных, преимущественно, на внешней поверхности цеолита, тогда как содержание высокотемпературных кислотных центров, расположенных в каналах цеолита, не изменяется. Это связано с тем, что при высоких температурах прокаливания катализатора наблюдается агрегация наночастиц рения в крупные образования, которые блокируют каналы цеолита. При этом миграция рения в каналы цеолита и его взаимодействие с сильными кислотными центрами не происходит [15]. Добавление рения к катализатору 4.0% Mo/ZSM-5 приводит к снижению концентрации его кислотных центров. С увеличением содержания Re в катализаторе от 0.5 до 2.0% концентрация сильных кислотных центров уменьшается от 214 до 170 мкмоль/г, при этом концентрация слабых кислотных центров также заметно снижается. Следует отметить, что Re–Mo/ZSM-5-катализаторы после добавления НПП Re к Mo/ZSM-5 и перемешивания в вибро-

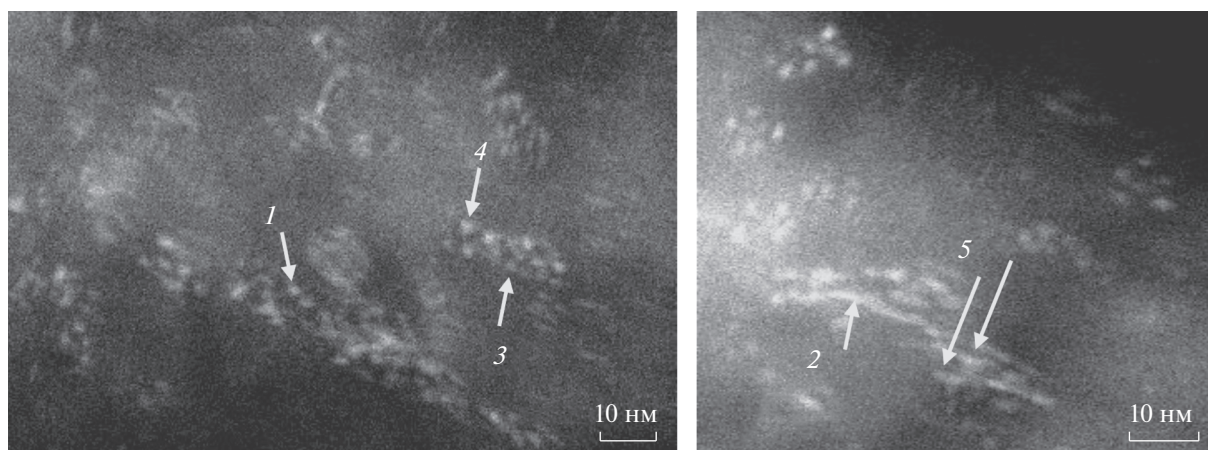


Рис. 4. STEM-HAADF-изображение катализатора 5.0% Re/ZSM-5 до реакции.

мельнице не прокаливались перед исследованием методом ТПД аммиака. Наблюдаемое снижение кислотности катализатора, вероятно, связано с блокировкой активных центров рением как в каналах цеолита, так и на его поверхности в процессе приготовления катализатора. В случае прокаливания Re/ZSM-5-катализатора образуются крупные частицы оксида рения, которые не проникают в каналы цеолита и концентрация сильных кислотных центров не изменяется [15].

Результаты исследования удельной поверхности катализаторов Re/ZSM-5 и Re–Mo/ZSM-5 показали, что все образцы обладают высокой удельной поверхностью, которая увеличивается с ростом содержания Re в катализаторе (табл. 1). Так, увеличение концентрации Re от 0.5 до 2.0% в катализаторе Re–Mo/ZSM-5 приводит к повышению удельной поверхности от 330 до 358 м<sup>2</sup>/г.

Электронно-микроскопические исследования показали, что катализатор 5.0% Re/ZSM-5 содержит незначительное количество частиц Re с размерами до 10 нм, а преобладающим состоянием рения являются агрегированные кластеры частиц с размерами частиц около 2 нм и размерами кластеров 10–30 нм. Наряду с агрегатами присутствуют индивидуальные Re-кластеры с размерами около 2 нм (рис. 4, отмечен стрелкой “1”). Часть кластеров имеет вид вискозов “2” с анизотропией формы:  $l \times d = (2-3) \times (5-100)$  нм. Наблюдается упорядочение кластеров “3” с периодичностью расположения 2.5 нм, а иногда периодичность составляет  $\approx 4.5$  нм “4”. В некоторых случаях наблюдаются разветвленные вискозы “5”. Можно предположить, что индивидуальные кластеры и вискозы локализованы в каналах цеолита, причем происходит их растекание, но не более чем на два соседних канала цеолита.

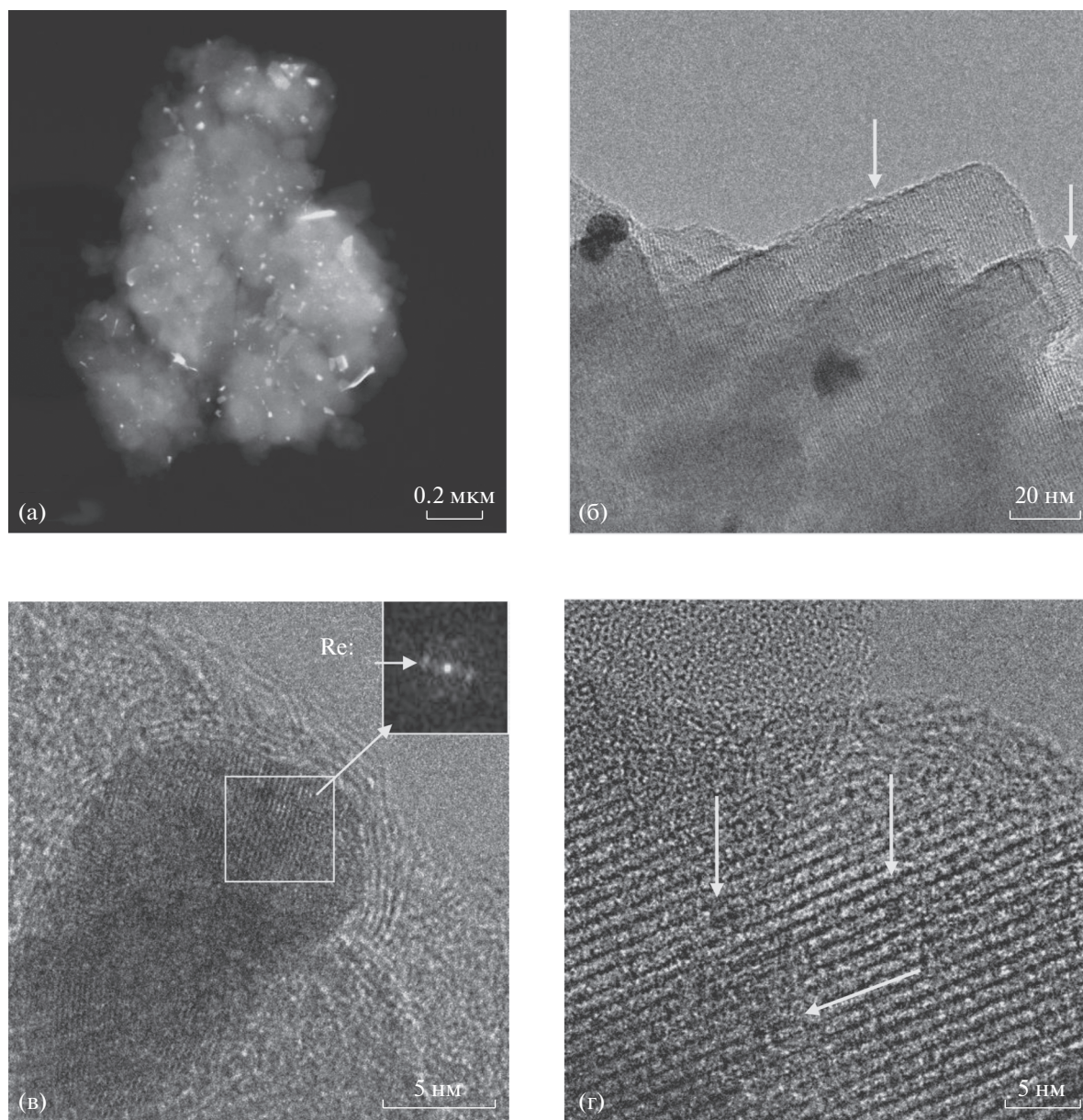
В катализаторе 5.0% Re/ZSM-5, проработавшем в реакции неокислительной конверсии мета-

на в течение 380 мин, присутствуют частицы Re разного размера и морфологии (рис. 5). Видно, что Re выходит на поверхность и агломерирует в крупные поверхностные частицы.

На рис. 5а показаны частицы Re с размерами 15–20 нм. На поверхности цеолита присутствует углеродный слой со структурой графита и толщиной  $\approx 2$  нм (рис. 5б). На HRTEM-снимке отдельной крупной частицы Re (размер  $\approx 20$  нм) на цеолите видно, что поверхность Re закрыта углеродным слоем со структурой графита ( $d_{002}=0.35$  нм) и толщиной  $\approx 2$  нм (рис. 5в). Межплоскостное расстояние для частиц Re после FFT-фильтрации составляет  $d_{101}=0.21$  нм. В каналах цеолита присутствуют Re-кластеры с размером  $\approx 1$  нм (рис. 5г).

Проведенные исследования показали отсутствие фазы карбида рения в катализаторе 5.0% Re/ZSM-5 после реакции дегидроароматизации метана, тогда как фаза карбида молибдена всегда присутствует в Mo/ZSM-5 катализаторах после обработки метаном. Отсутствие фазы карбида рения в катализаторе Re/ZSM-5 после реакции также показано в работе [8]. По-видимому, отсутствие фазы карбида рения в катализаторе 5.0% Re/ZSM-5 объясняется его низкой активностью по сравнению с активностью катализатора Mo/ZSM-5.

На поверхности цеолита в катализаторе 0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5, проработавшем в процессе конверсии метана 380 мин, наблюдаются крупные частицы молибдена, природа которых была подробно изучена методами HRTEM и ЭПР в работе [16] (рис. 6а). Катализатор содержит больше всего Mo–Re кластеров с размерами менее 1 нм, локализованных в каналах и полостях цеолита (рис. 6б). При агрегировании этих кластеров образуются более крупные частицы (2–5 нм), расположенные во внутренних крупных полостях и на внешней поверхности цеолита.

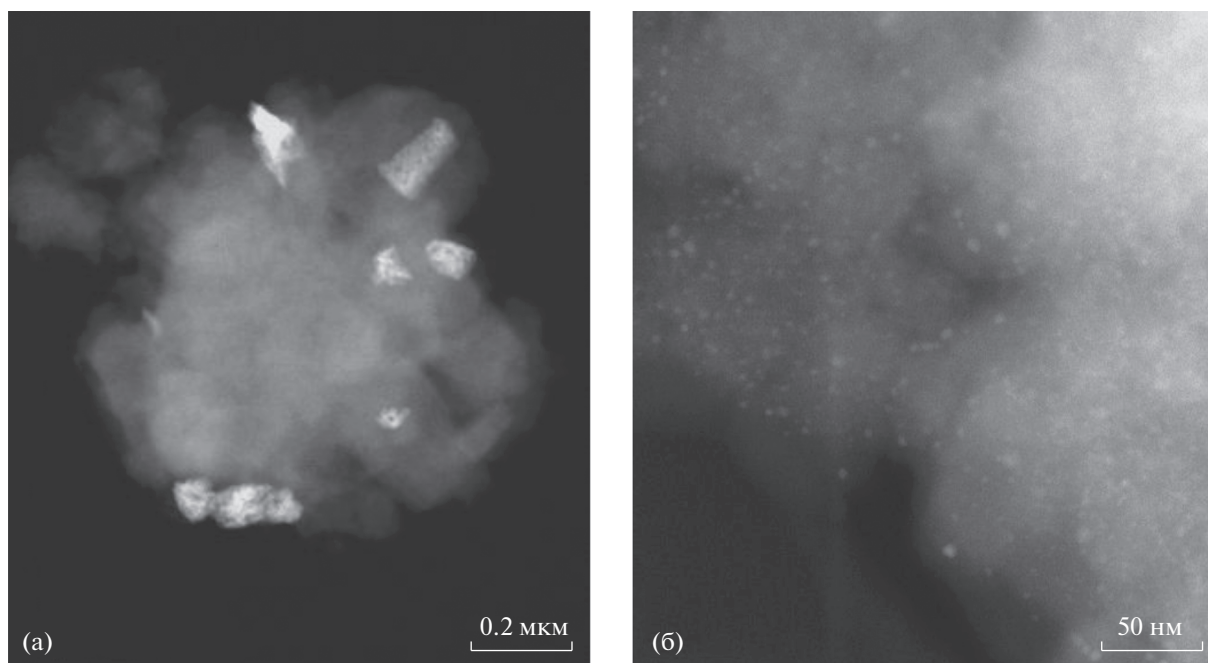


**Рис. 5.** STEM-HAADF-изображение катализатора 5.0% Re/ZSM-5, обработанного метаном в течение 380 мин: (а) частицы Re; (б) углеродные отложения на поверхности цеолита; (в) частица Re с углеродными отложениями; (г) частицы Re в каналах цеолита.

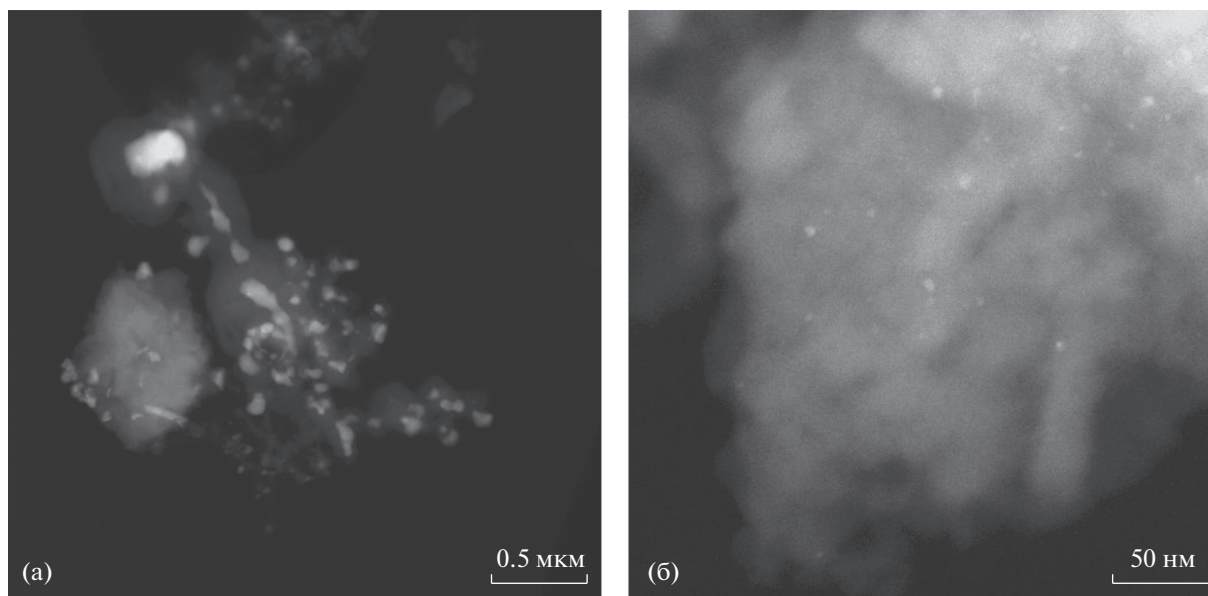
В отличие от катализатора, содержащего 0.5% Re, на образце 1.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5 после реакции помимо частиц Mo на поверхности цеолита наблюдаются мелкие и крупные частицы Re вытянутой формы:  $l \times d = (20–30) \times (1–2)$  нм (рис. 7а). Кроме того, наблюдаются Mo–Re-кластеры и наночастицы, локализованные в каналах и полостях цеолита (рис. 7б).

Таким образом, электронно-микроскопические исследования показали, что Re–Mo/ZSM-5 катализаторы характеризуются наличием большого количества Mo–Re-кластеров с размерами

от <1 до 2–5 нм, локализованных как в каналах цеолита, так и на внешней поверхности. Увеличение концентрации Re до 1.0% приводит к формированию мелких и крупных частиц Re вытянутой формы. Образование частиц рения и Mo–Re-кластеров в катализаторе приводит к увеличению его активности и стабильности в процессе неокислительной конверсии метана [8]. Более низкая активность катализатора 5.0% Re/ZSM-5 по сравнению с образцом 4.0% Mo/ZSM-5 связана с отсутствием в нем фазы карбида рения в условиях протекания реакции дегидроароматизации метана.



**Рис. 6.** STEM-NAADF-изображение катализатора 0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5, обработанного метаном в течение 380 мин: (а) крупные частицы Mo; (б) Mo–Re-кластеры.



**Рис. 7.** STEM-NAADF-изображение катализатора 1.0% Re–4.0% Mo/ZSM-5, обработанного метаном в течение 340 мин: (а) частицы Re; (б) Mo–Re-кластеры.

Таким образом, модифицирование катализатора Mo/ZSM-5 рением повышает его активность и продолжительность времени стабильной работы в процессе превращения метана в ароматические соединения. Наибольшей активностью и стабиль-

ностью характеризуется катализатор 0.5% Re–4.0% Mo/ZSM-5. Увеличение активности катализатора обусловлено образованием частиц Re и Mo–Re-кластеров, которые являются активными в данном процессе.

Работа выполнена в рамках проекта № V.46.2.1 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Xu Y., Lin L.* // Appl. Catal. A. 1999. V. 188. P. 53.
2. *Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M.* // J. Catal. 2000. V. 190. P. 276.
3. *Szöke A., Solymosi F.* // Appl. Catal. A. 1996. V. 142. P. 361.
4. *Kojima R., Kikuchi S., Ma H.T., Bai J., Ichikawa M.* // Catal. Lett. 2006. V. 110. P. 15.
5. *Abdelsayed V., Shekhawat D., Smith M.W.* // Fuel. 2015. V. 139. P. 401.
6. *Maihi S., Mohanty P., Wang H., Pant K.K.* // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 543.
7. *Бухтияров В.И., Зайковский В.И., Кашин А.С., Анаников В.П.* // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1198.
8. *Ohnishi R., Ichikawa M.* // Catal. Surv. from Japan. 2002. V. 5. P. 103.
9. *Ряшенцева М.А., Миначев Х.М.* // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 11. С. 2050.
10. *Solymosi F., Cserényi J., Szöke A., Bánsági T., Oszkó A.* // J. Catal. 1997. V. 165. P. 150.
11. *Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P.* // J. Catal. 1997. V. 169. P. 347.
12. *Liu S., Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M.* // J. Catal. 1999. V. 181. P. 175.
13. *Borrry R.W., Kim Y.H., Huffsmith A., Reimer J.A., Iglesia E.* // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. P. 5787.
14. *Xu Y., Shu Y., Liu S., Huang J., Guo X.* // Catal. Lett. 1995. V. 35. P. 233.
15. *Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M.* // J. Catal. 2000. V. 190. P. 276.
16. *Зайковский В.И., Восмериков А.В., Ануфриенко В.Ф., Корибицына Л.Л., Коденев Е.Г., Ечевский Г.В., Васенин Н.Т., Журавков С.П., Матус Е.В., Исмаилов З.Р., Пармон В.Н.* // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 396.