УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

## НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Mo/HZSM-5

# © 2021 г. Ж. Б. Будаев<sup>1,\*</sup>, Л. Л. Коробицына<sup>2</sup>, Е. П. Мещеряков<sup>1</sup>, И. А. Курзина<sup>1</sup>, А. В. Восмериков<sup>1,2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», Томск, 634050 Россия <sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

Томск, 634055 Россия \*E-mail: budaev17@mail.ru \*\*E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 9 июля 2021 г. После доработки 22 июля 2021 г. Принята к публикации 10 августа 2021 г.

В работе исследуется влияние наличия дополнительной мезопористой структуры на физико-химические, текстурные и каталитические свойства Mo/HZSM-5 – катализатора дегидроароматизации метана. Мезопористую структуру создавали добавлением технического углерода марки П354 в ходе синтеза цеолита типа ZSM-5, который удаляли при последующем прокаливании образца. Размер гранул катализатора составлял 0.5–1.0 мм; их получали прессованием порошка цеолита в таблетки с последующим измельчением и отбором фракции с помощью сит. Приведены и описаны результаты изучения кинетики процесса дегидроароматизации метана, рентгенофлуоресцентного анализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что добавление технического углерода при синтезе цеолита приводит к повышению активности катализатора в отношении образования ароматических углеводородов и стабильности его работы в процессе неокислительной конверсии метана.

**Ключевые слова:** метан, неокислительная конверсия метана, цеолит, мезопоры, технический углерод **DOI:** 10.31857/S0028242121060083

В попутном нефтяном газе метан содержится в значительно меньшем количестве, чем в природном газе, но, как правило, при добыче попутного газа происходит его сжигание вместе с гомологами на факельных установках. Поэтому очень важным является создание методов переработки метана в полезные химические продукты [1].

В 1993 г. Ванг с соавторами [2] сообщили о реакции дегидроароматизации (ДГА) метана в неокислительных условиях в проточном реакторе с использованием цеолита структурного типа ZSM-5, модифицированного молибденом. По сравнению с окислительным процессом бескислородные условия привели к более высокой селективности по целевому продукту – бензолу. Впоследствии в данном направлении проведено довольно много исследований, в которых в качестве активных компонентов были использованы различные переходные металлы [3, 4], среди которых наиболее эффективным оставался Мо. Показано, что оптимальное содержание молибдена в цеолите составляет 2–6 мас. % [5–7]. Был исследован широкий круг носителей и установлено, что наиболее эффективным в процессе ДГА является цеолит ZSM-5 [7–10]. Однако данный цеолит обладает рядом недостатков – узкие каналы в его структуре затрудняют процессы массопереноса и способствуют повышенному коксообразованию, что приводит к быстрой потере активности катализаторов на его основе [11]. Существуют различные способы создания дополнительной мезопористой структуры в матрице цеолита. В основном они делятся на две категории: прямой синтез с углеродными материалами (углерод и полимеры) [12, 13], которые впоследствии окисляются; постобработка цеолита различными солями и щелочами [14, 15]. Один из самых простых способов – добавление к цеолиту нанопорошка угля с последующим отжигом; этот метод лишен необходимости поддерживать дополнительные условия для полимеризации углеводородного темплата и не требует проведения дополнительных стадий в процессе синтеза.

В данной работе для формирования дополнительной мезопористой структуры использовался первый подход: мезопористую структуру создавали добавлением технического углерода марки П354 в ходе синтеза цеолита типа ZSM-5, который удаляли при последующем прокаливании образца.

Цель работы – исследование влияния наличия мезопористой структуры в цеолите на физико-химические и каталитические свойства катализатора Mo/HZSM-5 в процессе ДГА метана.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 с мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$  были получены методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей [16], источником кремния в которых служило жидкое стекло. В качестве структурообразующих добавок были использованы гексаметилендиамин (ГМДА) и технический углерод С (марка - ПЗ54, производитель «Центр новых химических технологий ИК СО РАН», г. Омск). Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами в течение трех суток при температуре 175°С. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фазы фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и сушили при 110°С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления ГМДА и углерода полученные образцы прокаливали при 550°С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Перевод цеолитов в активную Н-форму осуществляли декатионированием 25%-ным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl в течение 2 ч при 90°C с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550°С в течение 6 ч.

Катализаторы Mo/HZSM-5 готовили методом сухого механического смешения H-формы синтезированных цеолитов с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [17]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице KM-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре «Nicolet 5700» в области 4000–400 см<sup>-1</sup>. Степень кристалличности цеолитов определяли по методике, описанной в работе [18]. Состояние молибдена в катализаторах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS-анализ) на приборе фирмы PHI, VersaProbe II. Количественное содержание Мо в образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на последовательном волнодисперсионном ретгенофлуоресцентном спектрометре XRF-1800. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на СиК<sub>а</sub>-излучении. Фазовый состав определен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Исследования морфологии цеолитов осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020). Удельную поверхность рассчитывали по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ). Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим установить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.95 об. %) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750°С и атмосферном давлении; объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч<sup>-1</sup>. Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял

Образец	Концентрация Мо, мас. %	$S_{ m yg}$ , м $^2/\Gamma$	Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г	Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Средний размер пор, нм
HZSM-5	0	333	0.20	0.062	0.127	2.4
HZSM-5/1C	0	329	0.20	0.068	0.123	2.5
HZSM-5/2C	0	301	0.21	0.075	0.125	2.5
4Mo/HZSM-5	4.25	285	0.17	0.049	0.107	2.4
4Mo/HZSM-5/1C	4.29	293	0.18	0.056	0.109	2.4
4Mo/HZSM-5/2C	5.28	300	0.18	0.059	0.108	2.5

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов

1.0 см<sup>3</sup>, а размер его гранул – 0.5–1.0 мм; их получали прессованием порошка цеолита в таблетки с последующим измельчением и отбором фракции с помощью сит. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния добавления углеродного темплата на физико-химические и каталитические свойства систем Mo/HZSM-5 была приготовлена серия образцов без углерода и с добавлением 1.0 и 2.0 мас. % технического углерода в ходе синтеза. Полученные цеолиты модифицировали нанопорошком молибдена из расчета его содержания в катализаторах 4 мас. %. Были получены и исследованы следующие образцы: HZSM-5; HZSM-5/1C; HZSM-5/2C (без молибдена), а также образцы, содержащие молибден: 4Mo/HZSM-5; 4Mo/HZSM-5/1C; 4Mo/HZSM-5/2C. В табл. 1 приведены основные характеристики полученных образцов.

Видно, что с увеличением количества вводимого углерода при синтезе цеолита площадь удельной поверхности несколько снижается, объем микропор остается примерно на одном уровне, а объем мезопор растет приблизительно на 6–7%. При добавлении молибдена к полученным цеолитам все исследуемые показатели снижаются, однако тенденции, наблюдаемые для исходных образцов, сохраняются и после добавления молибдена, т.е. объем микропор не изменяется, а объем мезопор увеличивается на 6–9% с ростом количества введенного углерода.

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов показали, что положение и относи-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

тельные интенсивности рефлексов дифрактограмм идентичны рефлексам рентгенограммы эталонного цеолита ZSM-5 [19] для всех образцов. Вид дифрактограмм в зависимости от количества углерода, используемого при синтезе цеолита, не изменяется. Таким образом, добавка углерода не влияет на фазовый состав получаемых образцов. На основании анализа дифрактограмм можно сказать, что образцы хорошо кристаллизованы и не содержат в своем составе примесных фаз. Положения основных пиков дифрактограмм между собой совпадают, что свидетельствует об идентичности кристаллической структуры синтезированных образцов. Все образцы принадлежат к цеолиту типа ZSM-5 ромбической сингонии. На рентгенограммах образцов, содержащих молибден, не удается зафиксировать характеристические пики соединений молибдена из-за его недостаточно высокой концентрации в образцах [20]. При невысоких загрузках кристаллический МоО<sub>3</sub> не обнаруживается и Мо находится в аморфной фазе.

Исследования методом ИК-спектроскопии (рис. 1) показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области 550–560 см<sup>-1</sup>, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [SiO<sub>4</sub>] и [AlO<sub>4</sub>] каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита.

Степень кристалличности образцов оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см<sup>-1</sup>, которая для всех образцов была равной 100% [18]. Таким образом, несмотря на то, что структурообразующие добавки, используемые при синтезе цеолитов, были различны, все полученные образцы относятся к цеолиту типа ZSM-5.



**Рис. 1.** ИК-спектры исследуемых образцов: *1* – HZSM-5; *2* – HZSM-5/1C; *3* – HZSM-5/2C.

Для оценки состояния молибдена в катализаторе 4Mo/HZSM-5/1С были проведены исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 2 представлены ПЭМ-изображения этого образца и распределение элементов по объему частицы.

На изображениях ПЭМ не обнаруживаются крупные включения оксида молибдена в частицу цеолита. Из элементного MoL картирования можно увидеть, что молибден относительно равномерно распределяется по объему цеолита. Однако есть некоторые области локализации молибдена, на светлопольном изображении частицы катализатора присутствуют темные тона, которые соответствуют более высокому содержанию Mo на рис. 2д.

Для более точного понимания распределения молибдена внутри цеолита был проведен элементный анализ в областях повышенной концентрации Мо, а также на областях, выбранных случайным образом (табл. 2, рис. 3).

Как видно из данных рис. 2 и табл. 2, в темных областях светлопольного изображения катализатора концентрация молибдена, как и предполагалось, выше. Таким образом, можно отметить, что молибден распределяется по всему объему катализатора



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение частицы катализатора 4Mo/HZSM-5/1C (а) и распределение элементов по объему катализатора: (б) – кислорода; (в) – алюминия; (г) – кремния; (д) – молибдена.



Рис. 3. Области определения элементного анализа (а) и спектры в области: 001 (б); 002 (в); 003 (г); 004 (д); 005 (е).

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

#### НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

Область	Концентрация Мо, ат. %	Концентрация Si, ат. %	Концентрация Al, ат. %	Концентрация О, ат. %
001	5.52	18.61	1.12	74.75
002	2.29	24.63	1.32	71.75
003	0.15	26.24	1.34	72.28
004	0.06	25.32	1.55	73.07
005	1.10	22.92	1.04	74.93

Таблица 2. Элементный состав в выделенных областях образца 4Mo/HZSM-5/1C

Таблица 3. Концентрация молибдена в образцах по данным XPS-метода

Образец	Mo/Si (на поверхности)	Mo/Si (после протравки)
4Mo/HZSM-5	0.25	0.29
4Mo/HZSM-5/1C	0.43	0.44
4Mo/HZSM-5/2C	0.59	0.59

без образования крупных агрегатов. Распределение молибдена относительно равномерно, однако присутствуют области, в которых молибден локализован в больших количествах. Это, по-видимому, связано с методом приготовления катализаторов.

Для оценки состояния молибдена в образцах были проведены исследования методом XPS (рис. 4a, б). Как можно видеть из представленных рисунков на поверхности всех образцов молибден находится в виде шестивалентного оксида.

Для оценки состояния молибдена внутри образца проводили послойное травление в течение 7 мин. После процедуры травления выявлено, что внутри катализатора молибден находится в виде МоО3, однако в образцах также присутствует и МоО<sub>2</sub>, и, как видно из интенсивностей пиков, его доля уменьшается с увеличением количества углерода, который вводили при синтезе. Это означает, что молибден в ходе получения катализатора может не полностью окислиться, в первую очередь окисляется молибден, находящийся на поверхности цеолита, который в дальнейшем затрудняет возможность окисления металла в его объеме. По-видимому, при большем количестве добавляемого нанопорошка углерода образуется меньшее количество МоО<sub>2</sub>, а созданная мезопористая структура обеспечивает доступ к большему количеству молибдена в катализаторе. Ввиду особенностей условий снятия спектров образцов не удается точно определить структуру кремния и алюминия в них.

В табл. 3 приведены результаты, показывающие распределение молибдена внутри образца. По-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

скольку количественный анализ алюминия и кислорода имеют большую погрешность из-за фона от подложки, распределение оценивалось по отношению концентрации молибдена к кремнию. Видно, что для образца 4Mo/HZSM-5 концентрация молибдена выше в объеме цеолита, чем на поверхности, т.е. распределение молибдена неравномерное.

С повышением концентрации вводимого технического углерода в реакционную смесь в процессе синтеза цеолита, равномерность распределения молибдена повышается. Причиной этого может служить то, что мезопористая структура позволяет нанопорошку молибдена при механическом смешении с цеолитом лучше распределяться в образце. Равномерность распределения растет с увеличением количества мезопор в цеолите.

В табл. 4 приведены кислотные характеристики цеолитов, синтезированных без добавки и с добавлением различного количества технического углерода, а также Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

Исследования кислотных свойств полученных катализаторов показали, что исходный цеолит имеет два типа кислотных центров: слабокислотные с температурой максимума пика на термодесорбционной кривой 240°С и сильнокислотные центры с температурой максимума пика 480°С; суммарная концентрация кислотных центров, определенная по количеству десорбированного аммиака, составляет 1174 мкмоль/г (табл. 4). Добавление 1.0 мас. % технического углерода на стадии гидротермального синтеза цеолита приводит к снижению концентра-



**Рис. 4.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS-спектры) оксида молибдена в различных образцах: (а) – внешний слой катализатора; (б) – после послойного травления в течение 7 мин.

Таблица 4. Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов на их основе<sup>а</sup>

Образец	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г			
	T <sub>I</sub>	$T_{\mathrm{II}}$	$C_{\mathrm{I}}$	$C_{\mathrm{II}}$	$C_{\Sigma}$	
HZSM-5	240	480	893	281	1174	
HZSM-5/1C	240	480	636	280	916	
HZSM-5/2C	240	480	635	254	889	
4Mo/HZSM-5	200	470	703	278	981	
4Mo/HZSM-5/1C	200	470	680	274	954	
4Mo/HZSM-5/2C	200	470	617	229	846	

<sup>а</sup> *T*<sub>I</sub> и *T*<sub>II</sub> – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; *C*<sub>I</sub> и *C*<sub>II</sub> – концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно; *C*<sub>∑</sub> – суммарная концентрация кислотных центров.

ции слабых кислотных центров, при этом их сила не изменяется. С ростом концентрации добавляемого углерода до 2.0 мас. % существенных изменений в кислотных свойствах неолита не происходит. лишь несколько снижается концентрация сильных кислотных центров. Модифицирование полученных цеолитов молибденом приводит во всех случаях к сдвигу максимумов пиков в более низкотемпературную область. При этом для образца 4Mo/HZSM-5 наблюдается существенное уменьшение концентрации низкотемпературных кислотных центров по сравнению с исходным цеолитом HZSM-5. Для цеолита 4Mo/HZSM-5/1С, полученного с добавкой 1.0% технического углерода, напротив, происходит их увеличение по сравнению с HZSM-5/1C, за счет чего повышается суммарная концентрация кислотных центров цеолита. При добавке Мо к образцу HZSM-5/2С происходит снижение концентрации обоих типов кислотных центров.

Таким образом, все исследуемые образцы характеризуются наличием кислотных центров двух типов. Добавка в процессе синтеза цеолита технического углерода не приводит к изменению силы центров, но сопровождается снижением их концентрации. Для Мо-содержащих катализаторов наибольшая концентрация кислотных центров наблюдается для образца 4Mo/HZSM-5. С ростом количества добавляемого углерода в получаемых катализаторах происходит снижение концентрации сильных кислотных центров и их суммарной концентрации. Различия в кислотных характеристиках образцов сказывается на их каталитических свойствах в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Результаты испытаний катализаторов Mo/HZSM-5 в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 5. Максимальная конверсия метана (12.1%) наблюдается на катализаторе 4Mo/HZSM-5/2C, а минимальная (10.4%) – на образце 4Mo/HZSM-5/1C.

В то же время на протяжении всего периода испытаний образец 4Mo/HZSM-5/1C показал наибольшую стабильность работы – после снижения активности в первые 140 мин реакции его активность в последующие 180 ч работы практически не изменялась. На образце 4Mo/HZSM-5/2C достигается более высокая конверсия впервые 20 мин реакции по сравнению с исходным катализатором

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021



**Рис. 5.** Изменение конверсии метана на исследованных образцах катализаторов.

4Mo/HZSM-5, но затем его активность резко снижается. Более высокая стабильность работы образца 4Mo/HZSM-5/1С по сравнению с другими катализаторами обеспечивается достижением оптимального соотношения между количеством его слабых и сильных кислотных центров [21] и требуемого соотношения объема микро- и мезопор в катализаторе (табл. 1 и 4). При увеличении концентрации добавляемого в процессе синтеза цеолита технического углерода до 2.0 мас. % формируется относительно большое количество мезопор в образце, что способствует протеканию реакции поликонденсации ароматических соединений и образованию коксовых отложений, поэтому активность катализатора 4Mo/HZSM-5/2C со временем работы снижается более резко по сравнению с другими образцами.

На рис. 6 показано изменение выхода продуктов реакции с течением времени работы исследуемых катализаторов.

Анализ образующихся в процессе конверсии метана газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена (помимо которых в газовой фазе присутствуют водород и непревращенный метан, а также в начале процесса – небольшое количество СО, СО<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O), выход которых возрастает по мере протекания процесса, достигая максимальных значений за время реакции 300 мин для образца 4Mo/HZSM-5/2C (рис. 6а). Для катализаторов 4Mo/HZSM-5 и 4Mo/HZSM-5/1C



**Рис. 6.** Изменение выходов этана и этилена (а); бензола (б); нафталина (в); толуола (г) со временем работы катализаторов в процессе превращения метана: *1* – 4Mo/HZSM-5, *2* – 4Mo/HZSM-5/1C, *3* – 4Mo/HZSM-5/2C.

суммарный выход этана и этилена постоянно растет, вплоть до завершения испытаний, при этом на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C образуется наименьшее количество этана и этилена.

Наибольшее количество бензола образуется в первые 100 мин реакции на исходном 4Mo/HZSM-5. Для катализатора 4Mo/HZSM-5/2C наибольший выход бензола наблюдается в начальный период реакции, но со временем количество бензола падает, а в конце процесса становится ниже, чем для образца 4Mo/HZSM-5. На катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C в начале реакции образуется наименьшее количество бензола по сравнению с другими образцами, однако в ходе протекания процесса выход бензола на этом образце снижается медленнее, и уже после

140 мин реакции на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C наблюдается образование большего количества бензола вплоть до конца проведения испытаний.

Выход нафталина достигает максимальных значений через 60 мин реакции для образцов с мезопористой структурой, затем его количество снижается (рис. 6в). На образце 4Mo/HZSM-5 наблюдается наименьшее образование нафталина, его выход постепенно снижается и приближается к выходу нафталина, образующемуся на катализаторе 4Mo/HZSM-5/2C после 140 мин протекания процесса. Наибольшее количество нафталина на протяжении практически всего времени испытания образуется на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C. В начале процесса превращения метана выход толуола достигает максимальных значений для образцов 4Mo/HZSM-5 и 4Mo/HZSM-5/2C, затем его количество снижается и после 100 мин реакции его выход на этих катализаторах практически не отличается (рис. 6г). Наибольшее количество толуола после 100 мин процесса образуется на катализаторе 4Mo/HZSM-5/1C, причем его выход изменяется незначительно в течение последующих 240 мин работы катализатора.

Различия в каталитической активности и стабильности Мо-содержащих цеолитных систем связаны как с их кислотными характеристиками, так и с различиями в размере и морфологии цеолитных кристаллов. Частицы исходного цеолита довольно однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов с размерами от 6 до 8 мкм. При увеличении количества углерода, используемого в процессе синтеза цеолита, его кристаллы становятся более неоднородными, происходит образование более крупных частиц с размером до 12 мкм, морфология многих из которых отличается от строения частиц исходного цеолита [22, 23].

Более резкое снижение каталитической активности катализатора 4Mo/HZSM-5/2C со временем работы по сравнению с образцом 4Mo/HZSM-5/1C может быть связано с первоначально относительно высокой его активностью, в результате чего катализатор быстрее зауглероживается и дезактивируется. В процессе ДГА метана наилучшие свойства продемонстрировал катализатор 4Mo/HZSM-5/1C, для которого наблюдается высокая конверсия метана на протяжении всего времени испытаний, которая снижается значительно медленнее, чем на остальных образцах. Кроме того, на этом катализаторе наблюдается самый низкий выход этана и этилена и наибольший выход целевого продукта – ароматических углеводородов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние добавки технического углерода в процессе синтеза цеолита на физико-химические и каталитические свойства исходного цеолита и катализаторов Mo/HZSM-5, приготовленных на основе цеолитов, полученных без и с добавкой технического углерода. Показано, что добавка углерода в реакционную смесь в ходе синтеза

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

не влияет на кристалличность и фазовый состав получаемых цеолитов, но увеличивает объем мезопор в катализаторе. Изучены кислотные характеристики катализаторов и показано, что добавка молибдена в цеолит уменьшает количество кислотных центров. Наибольшее количество кислотных центров содержится в исходном цеолите HZSM-5 и в катализаторе 4Mo/HZSM-5, а наименьшее – в образце 4Mo/HZSM-5/2C. Каталитические свойства Мосодержащих катализаторов существенно зависят от свойств используемых для их получения цеолитов, синтезированных с различным количеством добавляемого технического углерода. Катализатор 4Mo/HZSM-5/1C характеризуется наибольшей активностью и стабильностью работы в процессе дегидроароматизации метана. Таким образом, формирование в цеолите мезопор в результате использования при синтезе в качестве второго темплата технического углерода позволяет получить катализатор, характеризующийся более стабильной активностью, без существенных изменений его структуры и текстурных характеристик.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Будаев Жаргал Баирович, ORCID: https://orcid. org/0000-0001-7539-7282

Коробицына Людмила Леонидовна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1679-483X

Мещеряков Евгений Павлович, ORCID: https:// orcid.org/0000-0002-4490-1308

Курзина Ирина Александровна, ORCID: https:// orcid.org/0000-0003-4976-2295

Восмериков Александр Владимирович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7569-0902

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность ведущему инженеру РТУ «МИРЭА – Российский технологический университет» канд. физ.-мат. наук Чернявскому Александру Викторовичу за помощь в проведенных исследованиях.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037) и в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0295-2021-0004).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Corredor E.C., Chitta P., Deo M.D. Techno-economic evaluation of a process for direct conversion of methane to aromatics // Fuel Processing Technology. 2019. V. 183. P. 55–61. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.038
- Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under nonoxidizing conditions // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 1. P. 35–41. https://doi. org/10.1007/BF00767368
- Weskhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzine over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. Catalytic characterization // J. Catal. 1998. V. 175. P. 338–346.
- Wu Y, Holdren C., Zhang Y, Oh S.C., Tran D.T., Emdadi L., Lu Z., Wang M., Woehl T.J., Zachariah M., Lei Y., Liu D. Quantification of rhenium oxide dispersion on zeolite: Effect of zeolite acidity and mesoporosity // J. Catal. 2019. V. 372. P. 128–141. https://doi.org/10.1016/j. jcat.2019.02.024
- Ma D., Shu Y., Han X., Liu X., Xu Y., Bao X. Mo/HMCM-22 catalysts for methane dehydroaromatization: a multinuclear MAS NMR study // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 9. P. 1786–1793. https://doi. org/10.1021/jp002011k
- Chen L., Lin L., Xu Z., Li, Zhang T. Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization // J. Catal. 1995. V. 157. № 1. P. 190–200.
- Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Восмериков А.В. Неокислительная конверсия метана на Мо-содержащих цеолитах // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 71–79.
- Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. Dehydrooligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst // J. Catal. 1995. V. 157. № 1. P. 190–200.
- Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts // Catal. Lett. 1995. V. 30. P. 135–149. https://doi.org/10.1007/BF00813680

- Solymosi F., Csereny A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // J. Catal. 1997. V. 165. № 2. P. 150–161. https://doi.org/10.1006/JCAT.1997.1478
- Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A., Bare S.R., Stavitski E., Sridhar A., Khatib Sh.J. Increasing the catalytic stability by optimizing the formation of zeolite-supported Mo carbide species ex situ for methane dehydroaromatization // J. Catal. 2019. V. 375. № 1. P. 314–328. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002
- Hu T., *Liu J., Cao Ch., Song W.* Synthesis of ZSM-5 monoliths with hierarchical porosity through a steamassisted crystallization method using sponges as scaffolds // Chinese J. Catal. 2017. V. 38. № 5. P. 872–877. https:// doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62828-6
- Куватова Р.З., Травкина О.С., Кутепов Б.И. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата // Катализ в промышленности. 2020. Т. 20. № 5. С. 328–334. https:// doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-328-334
- Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson M., Dahl S., Johannsen K., Christensen C.H. Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion // Studies in Surface Science and Catalysis. 2005. V. 154. P. 1247–1254. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80471-9
- Christensen C.H., Johannsen K., Schmid I. Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials // J. of the Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 44. P. 13370–13371. https://doi. org/10.1021/ja037063c
- Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Synthesis, acidic and catalytic properties of highsilica zeolites of ZSM-5 type // Neftepererabotka i neftekhimiya. 2005. № 10. P. 32–35.
- 17. *Гусев А.И*. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1988. 200 с.
- Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by Infrared Spectroscopy // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1989. № 44. P. 147–154.
- 19. *Брэг Д*. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1974. 778 с.
- Ramasubramanian V, Ramsurn H., Price G.L. Methane dehydroaromatization – A study on hydrogen use for catalyst reduction, role of molybdenum, the nature of catalyst support and significance of Bronsted acid sites // J. of Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 20–32. https:// doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.018

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

836

- Wu Y, Emdadi L., Schulman E., Shu Y., Tran D. T., Wang X., Liu D. Overgrowth of lamellar silicalite-1 on MFI and BEA zeolites and its consequences on non-oxidative methane aromatization reaction // Microporous and Mesoporous Materials. 2018. V. 263. P. 1–10. https:// doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.11.040
- 22. Коробицына Л.Л., Жарнов К.Н., Степанов А.А., Восмериков А.В. Исследование процесса дегидроароматизации метана на Мо-содержащих цеолитных катализаторах с иерархической системой пор // Журн. Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12. № 1. Р. 118–125. https://

doi.org/10.17516/1998-2836-0111 [Korobitsyna L.L., Zharnov K.N., Stepanov A.A., Vosmerikov A.V. Study of methane aromatization over Mo-containing zeolite catalysts with a hierarchical pore system // J. of Siberian Federal University. Chem. 2019. V. 12. № 1. P. 118–125. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0111]

23. Yang L., Liu Zh., Liu Zh., Peng W., Liu Y., Liu Ch. Correlation between HZSM-5 crystal size and catalytic performance in the methanol to aromatics reaction // Chinese J. Catal. 2017. V. 38. № 4. P. 683–690. https:// doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62791-8