

ВЛИЯНИЕ ВТОРИЧНОЙ МЕЗОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ЦЕОЛИТА НА СВОЙСТВА Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, Ж.Б. Будаев,
А.В. Восмериков, Е.Ю. Герасимов, А.Х. Ишкильдина

Андрей Александрович Степанов (ORCID 0000-0003-1660-5568)*, Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X)

Лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru*, kl@ipc.tsc.ru

Жаргал Баирович Будаев (ORCID 0000-0001-7539-7282), Александр Владимирович Восмериков (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Кафедра высокомолекулярных соединений и нефтехимии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, Российская Федерация, 634050

Лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: budaev17@mail.ru, pika@ipc.tsc.ru

Евгений Юрьевич Герасимов (ORCID 0000-0002-3230-3335)

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Алина Хайдаровна Ишкильдина (ORCID 0000-0001-8295-9255)

Лаборатория приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН, пр. Октября, 141, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450075

E-mail: miss.ishckildina@ya.ru

Исследовано влияние способа формирования вторичной мезопористой структуры в цеолитах типа ZSM-5 на физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды (бензол и нафталин) катализаторов 4%Mo/ZSM-5, приготовленных на их основе. Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 получали с использованием гранулированного цеолита без применения связующего вещества с микро-мезопористой структурой, цеолита, обработанного водным раствором лимонной кислоты, и цеолита, синтезированного с добавлением технического углерода. Полученные цеолитные катализаторы исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Показано, что модифицирование молибденом цеолитов с микро-мезопористой структурой, независимо от способа их синтеза, приводит к снижению преимущественно силы и концентрации сильных кислотных центров, отвечающих за процесс ароматизации метана. Наиболее сильное уменьшение содержания сильных кислотных центров наблюдается для цеолита, обработанного лимонной кислотой, что связано с dealюминированием цеолита. Исследование текстурных характеристик показало, что цеолиты ZSM-5_{ttt} и ZSM-5_{ttt}/ЛК имеют бóльший объем мезопор по сравнению с цеолитом, синтезированный с техническим углеродом. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определены морфология и размер частиц катализаторов, а также показано распределение в них Mo. Каталитические испытания образцов показали, что создание дополнительной мезопористой структуры в цеолитах типа ZSM-5 приводит не только к

увеличению активности катализаторов 4%Mo/ZSM-5, полученных на их основе, но и стабильности их работы. Установлено, что наиболее эффективным в процессе дегидроароматизации метана является катализатор 4%Mo/ZSM-5mm, обработанный 0,3 N раствором лимонной кислоты.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, микро-мезопористая структура, ароматические углеводороды, неокислительная конверсия метана

INFLUENCE OF THE SECONDARY MESOPOROUS STRUCTURE OF ZEOLITE ON THE PROPERTIES OF Mo/ZSM-5 CATALYSTS FOR NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION

A.A. Stepanov, L.L. Korobitsyna, Zh.B. Budaev, A.V. Vosmerikov, E.Yu. Gerasimov, A.Kh. Ishkildina

Andrey A. Stepanov (ORCID 0000-0003-1660-5568)*, Ludmila L. Korobitsyna (ORCID 0000-0003-1679-483X)
Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave, 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru*, kl1@ipc.tsc.ru

Zhargal B. Budaev (ORCID 0000-0001-7539-7282), Aleksandr V. Vosmerikov (ORCID 0000-0002-7569-0902)
Department of High Molecular Compounds and Petrochemistry, Tomsk State University, Lenin pr., 36, Tomsk, 634050, Russia
Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: budaev17@mail.ru

Evgeniy Yu. Gerasimov (ORCID 0000-0002-3230-3335)
Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the RAS, Akademika Lavrentieva ave., 5, Novosibirsk, 630090, Russia
E-mail: gerasimov@catalysis.ru

Alina Kh. Ishkildina (ORCID 0000-0001-8295-9255)
Laboratory of Preparation of Catalysts, Institute of Petrochemistry and Catalysis of the RAS, Oktyabrya ave., 141, Ufa, 450075, Russia
E-mail: miss.ishckildina@ya.ru

The influence of the method of forming a secondary mesoporous structure in zeolites of the ZSM-5 type on the physicochemical and catalytic properties during the non-oxidative conversion of methane into aromatic hydrocarbons (benzene and naphthalene) of 4%Mo/ZSM-5 catalysts prepared on their basis was investigated. Catalysts of 4%Mo/ZSM-5 were obtained using granular zeolite without the use of a binder with a micro-mesoporous structure, zeolite treated with an aqueous solution of citric acid, and zeolite synthesized with the addition of carbon black. The obtained zeolite catalysts were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, low-temperature nitrogen adsorption, thermoprogrammable desorption of ammonia, high-resolution transmission electron microscopy. It is shown that the modification of zeolites with a micro-mesoporous structure by molybdenum, regardless of the method of their synthesis, leads to a decrease mainly strength and concentration of strong acid centers responsible for the process of methane aromatization. The strongest decrease in the content of strong acid centers is observed for zeolite treated with citric acid, which is associated with the dealuminization of zeolite. The study of textural characteristics showed that zeolites ZSM-5mm and ZSM-5mm/CA have the largest volume of mesopores than zeolite synthesized with carbon black. The morphology, particle size and the distribution of particles of the catalysts were determined by high-resolution transmission electron microscopy. Catalytic tests of the samples showed that the creation of an additional mesoporous structure in zeolites of the ZSM-5 type leads not only to an increase in the activity of 4%Mo/ZSM-5 catalysts obtained on

their basis, but also to the stability of their operation. It has been found that the most effective in the process of methane dehydroaromatization is a 4%Mo/ZSM-5mm catalyst treated with 0.3 N citric acid solution.

Key words: ZSM-5 zeolite, micro-mesoporous structure, aromatic hydrocarbons, non-oxidative conversion of methane

Для цитирования:

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Будаев Ж.Б., Восмерилов А.В., Герасимов Е.Ю., Ишкильдина А.Х. Влияние вторичной мезопористой структуры цеолита на свойства Mo/ZSM-5 катализаторов неокислительной конверсии метана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 58–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.7t.

For citation:

Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Budaev Zh.B., Vosmerikov A.V., Gerasimov E.Yu., Ishkildina A.Kh. Influence of the secondary mesoporous structure of zeolite on the properties of Mo/ZSM-5 catalysts for non-oxidative methane conversion. *ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 58–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.7t.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научном мире большое внимание уделяется исследованиям процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды, т.к. разработка научных основ прямой конверсии метана в ценные химические продукты открывает возможность для создания эффективной каталитической технологии переработки природного и попутного нефтяного газов [1-8].

Установлено, что наиболее активными и селективными в процессе дегидроароматизации (ДГА) метана являются Mo/ZSM-5 катализаторы, которые имеют бифункциональную природу, когда активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металлический компонент, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолитного носителя [9]. Существенным недостатком процесса ДГА метана является быстрая дезактивация Mo/ZSM-5 катализаторов в результате формирования коксовых отложений на их поверхности, что обусловлено узкими каналами, образованными микропорами цеолитов. Получение катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 с дополненной мезопористой структурой является актуальной проблемой. Наличие вторичной мезопористой структуры в катализаторах Mo/ZSM-5 облегчает массоперенос продуктов реакции из микро-мезопор цеолита на его поверхность и далее в газовую фазу [10-13]. В связи с этим уменьшается количество образующихся полициклических ароматических соединений в объеме цеолитного катализатора, и, как следствие, снижается доля плотных коксовых отложений, образующихся в ходе протекания реакции. Это способствует повышению стабильной активности катализаторов и селективности образования ароматических углеводородов из метана.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа формирования мезопористой структуры Mo/ZSM-5 катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства, а также на распределение активной фазы молибдена в Mo/ZSM-5 катализаторах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 синтезировали методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей. Методики приготовления гранулированных цеолитов без использования связующего вещества с микро-мезопористой структурой (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$, далее – ZSM-5mm); цеолита, обработанного 0,3 N водным раствором лимонной кислоты (далее – ZSM-5mm/ЛК); цеолита ZSM-5, синтезированного с добавлением 1% технического углерода (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 47$, далее – ZSM-5/C_T), приведены в работах [14, 15].

Mo-содержащие цеолитные катализаторы готовили методом пропитки образцов H-ZSM-5mm, H-ZSM-5mm/ЛК и H-ZSM-5/1%С_T водным раствором гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с последующим высушиванием при 100 ± 3 °С в течение 4 ч и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 ± 5 °С в течение 4 ч. Содержание Mo во всех образцах составляло 4% мас.

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК спектры цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» (Thermo Electron Corporation, США) в области $2000-400$ см⁻¹. Степень кристалличности цеолитов определяли по методике, приведенной в работе [16]. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), оснащенный детектором Lynx-Eye, использу-

ющим монохроматическое излучение CuK_α . Сканирование проводилось в диапазоне углов $2\theta = 6-50^\circ$, шаг сканирования составлял $0,02$ градуса, а время накопления в точке – 3 с. Кислотные свойства полученных катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить количество и распределение кислотных центров по силе. Адсорбцию аммиака осуществляли при 100°C до полного насыщения образца, затем удаляли адсорбированный аммиак продувкой потоком гелия при той же температуре в течение 2 ч, после чего проводили десорбцию в интервале температур $100-550^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры – 10 град/мин. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 K) на сорбтометре «ASAP-2020» (Micromeritics, США). Перед анализом образцы вакуумировали при 350°C в течение 6 ч. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0,2$. Объем пор рассчитывали с помощью модели ВЖН (Barett–Joynер–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции, объем микропор в присутствии мезопор – t -методом де Бура и Липпенса. Исследование структуры и микроструктуры катализаторов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе «ThemisZ» (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением $0,07\text{ нм}$. Запись изображений осуществлялась с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты $99,99\%$ об.) проводили в реакторе проточного типа при 750°C , объемной скорости подачи сырья 1000 ч^{-1} и атмосферном давлении. В кварцевый реактор загружали 1 см^3 катализатора (фракционный состав: от $0,5$ до $1,0\text{ мм}$). Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия) через каждые 40 мин каталитического эксперимента. Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA ($100\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,5\text{ мкм}$), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro ($60\text{ м} \times 0,32\text{ мм}$) и набивную Carbosieve S-II ($4\text{ м} \times 2\text{ мм}$) колонки. Для оценки каталитических свойств образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся газообразных и жидких продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы и ИК спектры цеолитов с микро-мезопористой структурой, полученных различными способами. По данным рентгеноструктурного анализа все образцы соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 и принадлежат к ромбической сингонии [17]. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области $550-560\text{ см}^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ 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^{-1} . Для гранулированных образцов ZSM-5mm и ZSM-5mm/ЛК она составляла 95% , а для цеолита ZSM-5/C_T – 100% .

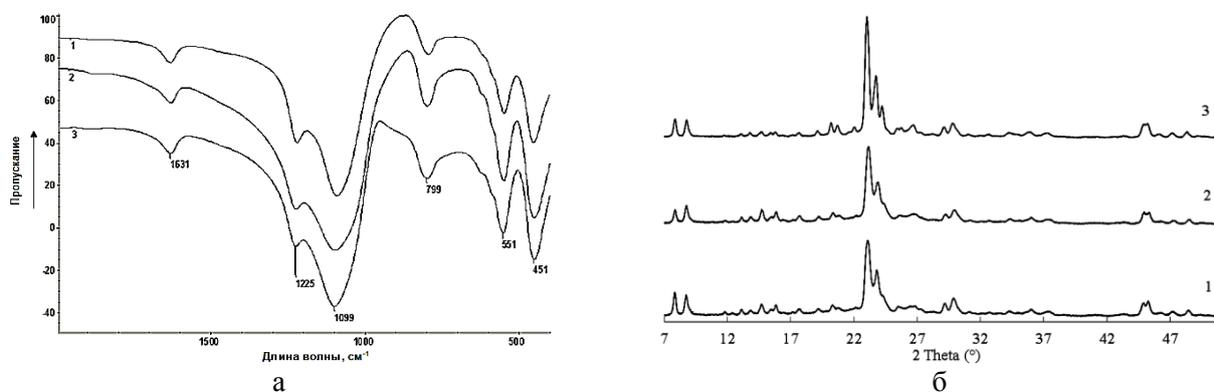


Рис. 1. ИК спектры (а) и дифрактограммы (б) синтезированных цеолитов: 1 – ZSM-5/C_T; 2 – ZSM-5mm; 3 – ZSM-5mm/ЛК

Fig. 1. IR spectra (a) and XRD patterns (b) of ZSM-5 zeolites: 1 – ZSM-5/C_T; 2 – ZSM-5mm; 3 – ZSM-5mm/CA

В табл. 1 представлены результаты исследования характеристик пористой структуры микро-мезопористых цеолитов ZSM-5, полученных различными способами, и Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных на их основе.

Таблица 1

Структурные характеристики исходных цеолитов ZSM-5 и Mo-содержащих катализаторов на их основе

Table 1. Textural characteristics of zeolites and Mo-containing catalysts

Катализатор	S _{ВЕТ} (м ² /г)	V _{микро} (см ³ /г)	V _{мезо} (см ³ /г)	V _Σ (см ³ /г)
ZSM-5/C _T	379	0,15	0,06	0,21
ZSM-5mmm	315	0,12	0,20	0,32
ZSM-5mmm/ЛК	342	0,12	0,23	0,35
4% Mo/ZSM-5/C _T	343	0,10	0,07	0,17
4% Mo/ZSM-5mmm	301	0,10	0,19	0,29
4% Mo/ZSM-5mmm/ЛК	312	0,10	0,22	0,32

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что образец ZSM-5, полученный с использованием технического углерода, имеет самую высокую удельную поверхность (379 м²/г), характеризуется повышенным объемом микропор (0,15 см³/г) и минимальным объемом мезопор (0,06 см³/г). Цеолиты ZSM-5mmm и ZSM-5mmm/ЛК имеют меньшую удельную поверхность (315 см³/г и 342 см³/г соответственно), но при этом объем их мезопор значительно больше (0,20 см³/г и 0,23 см³/г соответственно). Добавление Mo ко всем цеолитам ZSM-5 приводит к снижению удельной поверхности и объема микропор, что указывает на блокирование молибденом микропор в цеолите, при этом объем мезопор изменяется незначительно [18].

Известно [19, 20], что высококремнеземные цеолиты относятся к катализаторам кислотного типа, а Mo-содержащие цеолитные катализаторы имеют бифункциональный характер, обусловленный присутствием активного металлического компонента и кислотными свойствами самого цеолита. Поэтому представляло интерес исследовать влияние способа формирования мезопористой структуры цеолитов на их кислотные характеристики и кислотность Mo-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

Из приведенных в таблице данных видно, что для всех исследованных образцов характерно наличие двух типов кислотных центров – слабо- и сильнокислотных центров. Известно [21], что высокотемпературный пик относится, в основном, к

бренстедовским кислотным центрам, а низкотемпературный – преимущественно к льюисовским кислотным центрам. Наибольшую концентрацию сильных кислотных центров имеет цеолит ZSM-5/C_T, полученный с использованием технического углерода. Концентрация сильных кислотных центров для цеолита ZSM-5mmm значительно меньше, чем для цеолита ZSM-5/C_T, и после его обработки раствором 0,3 N лимонной кислоты продолжает существенно снижаться. Это связано с тем, что при обработке цеолита ZSM-5mmm раствором лимонной кислоты происходит dealюминирование образца, в результате мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ увеличивается с 24 до 47 [14].

Таблица 2

Кислотные характеристики исходных цеолитов и Mo/ZSM-5 катализаторов на их основе

Table 2. Acid characteristics of zeolites and Mo-containing catalysts

Катализатор	Температура, °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C _Σ
ZSM-5/C _T	185	435	767	389	1156
ZSM-5mmm	220	460	421	307	728
ZSM-5mmm/ЛК	210	440	357	158	515
4% Mo/ZSM-5/C _T	180	430	810	315	1125
4% Mo/ZSM-5mmm	215	440	500	176	676
4% Mo/ZSM-5mmm/ЛК	200	415	335	61	396

Примечание. T₁, T₂ – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C₁, C₂ и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно

Note: T₁, T₂ are the temperatures of the maxima of the low- and high-temperature peaks on the thermal desorption curves; C₁, C₂ and C_Σ are the concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively

Модифицирование исследуемых цеолитов молибденом приводит к снижению силы и концентрации сильных кислотных центров. Наиболее сильное уменьшение их содержания наблюдается для цеолита, обработанного лимонной кислотой, для которого концентрация сильных кислотных центров составляет 61 мкмоль/г. Основной причиной этого является взаимодействие молибдена с бренстедовскими кислотными центрами цеолита [22, 23].

На рис. 2 приведены результаты испытаний 4% Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана. Видно, что наибольшая конверсия метана достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах (рис. 2а). С увеличением продолжительности процесса наблюдается снижение конверсии метана в резуль-

тате зауглероживания активных центров катализатора, что подтверждается результатами ПЭМВР. Наибольшая конверсия метана достигается на катализаторе 4% Mo/ZSM-5mm/LK и составляет 18,3% за 20 мин реакции. Конверсия метана на этом катализаторе выше на 4%, чем на образце 4% Mo/ZSM-5mm, что связано с большей мезопористостью катализатора 4% Mo/ZSM-5mm/LK в результате обработки лимонной кислотой. Улучшение доступности активных Mo₂C-центров катализаторов 4% Mo/ZSM-5 для активации молекул метана с образованием промежуточного продукта C₂H₄, несмотря на снижение количества сильных кислотных центров, приводит к росту активности и стабильности их работы в процессе ДГА метана. Это свидетельствует о том, что для дальнейшего

превращения образующихся промежуточных C₂-углеводородов достаточно небольшого количества бренstedовских кислотных центров цеолита (табл. 2).

Анализ газообразных продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах показал, что в их составе содержатся в основном этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1% (рис. 2б), а также в небольшом количестве присутствует водород. В самом начале процесса образуются небольшие количества CO, CO₂ и H₂O. По мере протекания процесса превращения метана наблюдается увеличение выхода газообразных продуктов в течение 260 мин реакции, после чего выход продуктов снижается, что указывает на постепенную дезактивацию катализаторов в результате образования кокса.

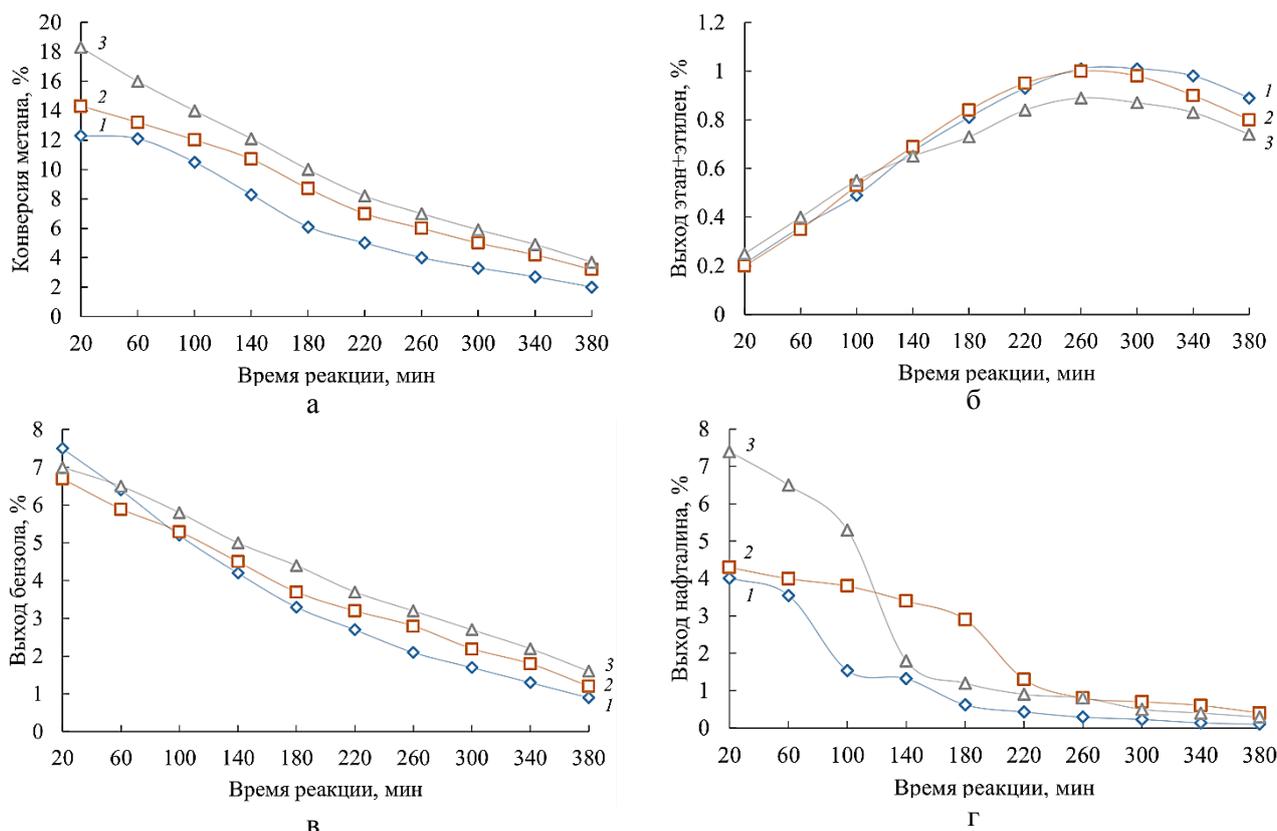


Рис. 2. Изменение конверсии метана (а) и суммарного выхода этана и этилена (б), бензола (в) и нафталина (г) на 4%Mo/ZSM-5 катализаторах: 1 – 4%Mo/ZSM-5/C_T; 2 – 4%Mo/ZSM-5mm; 3 – 4%Mo/ZSM-5mm/LK

Fig. 2. The dependence of the conversion of methane (а), the total yield of ethane and ethylene (б), benzene (в), and naphthalene (г) on 4% Mo/ZSM-5 catalysts: 1 – 4%Mo/ZSM-5/C_T; 2 – 4%Mo/ZSM-5mm; 3 – 4%Mo/ZSM-5mmCA

В составе жидких продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах содержатся преимущественно бензол и нафталин, в следовых количествах присутствуют толуол, ксилол и алкилнафталины. Наибольшее количество бензола образуется на катализаторе 4% Mo/ZSM-5/C_T и состав-

ляет 7,5% за 20 мин реакции (рис. 2в). Выход бензола на катализаторах 4% Mo/ZSM-5mm и 4% Mo/ZSM-5mm/LK несколько ниже и составляет 6,7 и 7,0% соответственно за 20 мин реакции. Это связано с тем, что катализаторы 4% Mo/ZSM-5mm и 4% Mo/ZSM-5mm/LK имеют больший

объем мезопор по сравнению с катализатором 4% Mo/ZSM-5/C_r.

Наибольший выход нафталина наблюдается на катализаторе 4% Mo/ZSM-5mm/ЛК, имеющем наибольший объем мезопор, и составляет 7,4% за 20 мин реакции (рис. 2г). По мере протекания реакции выход бензола и нафталина снижается на всех исследуемых катализаторах в результате зауглероживания активных центров и поверхности катализатора.

На рис. 3 представлены микроснимки 4% Mo/ZSM-5 катализаторов после 380 мин их работы в процессе конверсии метана. Видно, что во всех случаях на поверхности цеолита находятся частицы различного размера. Ранее было показано, что они представляют собой кристаллическую фазу карбида молибдена с параметрами межплоскостных расстояний $d_{002} = 0,26$ и $d_{400} = 0,235$ (показано во вставке рис. 3), соответствующими фазе β -Mo₂C [24].

На микроснимках ПЭМВР катализатора Mo/ZSM-5/C_r наблюдаются кластеры ~1 нм с очень близким расположением в каналах цеолита и частицы с размерами 2-20 нм (рис. 3а). Стоит отметить, что основную часть активного компонента составляют частицы с размерами 3-5 нм. Мезопоры на снимках ПЭМВР для этого катализатора наблюдаются в незначительных количествах.

На поверхности катализатора 4% Mo/ZSM-5mm после 380 мин реакции также присутствуют частицы карбида молибдена (показаны красными стрелками), но с более широким распределением по размеру (2-30 нм) и Mo-содержащие кластеры в каналах цеолита (рис. 3б). Кроме того, для катализатора 4% Mo/ZSM-5mm характерно наличие мезопор (показано белыми кружками).

Исследование ПЭМВР катализатора 4% Mo/ZSM-5mm/ЛК показало, что на фоне периодической решетки цеолита видно присутствие области локального увеличения контраста для частиц размером менее 1 нм, отмеченных на микроснимке красными стрелками, что может быть обусловлено наличием Mo-содержащих кластеров в объеме цеолита (рис. 3в). Также активный компонент представлен в форме более крупных частиц β -Mo₂C с размерами 1-20 нм, равномерно распределенных по кристаллу цеолита (показано белыми кружками).

Таким образом, в условиях протекания реакции при взаимодействии метана с катализатором 4% Mo/ZSM-5 происходит образование частиц карбида молибдена на поверхности цеолита и Mo-содержащих кластеров в его каналах. По-видимому,

перераспределение молибдена в цеолитной матрице становится возможным из-за склонности соединений молибдена к сублимации при высоких температурах, а присутствие мезопор способствует протеканию процесса миграции Mo.

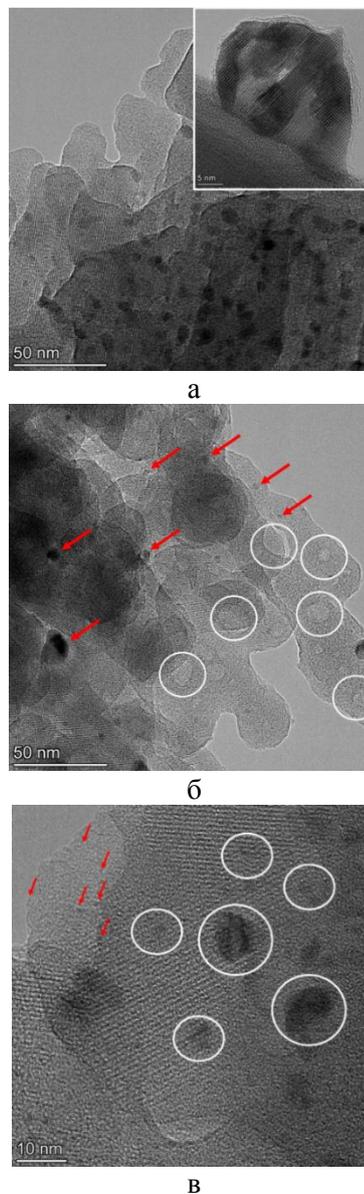


Рис. 3. Микроснимки катализаторов после обработки метаном в течение 380 мин: 4% Mo/ZSM-5/C_r с вставкой частицы β -Mo₂C (а), 4% Mo/ZSM-5mm (б) и 4% Mo/ZSM-5mm/ЛК (в)
 Fig. 3. Micrographs of catalysts after treatment with methane for 380 min: 4% Mo/ZSM-5/C_r with the insertion of a β -Mo₂C particle (а), 4% Mo/ZSM-5mm (б) and 4% Mo/ZSM-5mm/LK (в)

ВЫВОДЫ

Исследовано влияния способа формирования мезопористой структуры цеолитов на физико-химические и каталитические свойства Mo-ZSM-5

катализаторов, приготовленных на их основе. Показано, что активность и стабильность катализатора 4% Mo/ZSM-5mm выше, чем микро-мезопористого катализатора, полученного с использованием технического углерода. Обработка образца H-ZSM-5mm 0,3 N раствором лимонной кислоты оказывает влияние на его кислотные свойства и приводит к созданию дополнительной мезопористости в цеолите. В результате этого улучшаются каталитические свойства системы 4% Mo/ZSM-5mm/ЛК, приготовленной на его основе, в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. С помощью метода ПЭМВР показано присутствие на поверхности цеолитных катализаторов частиц различного размера, которые представляют собой кристаллическую фазу карбида молибдена ($\beta\text{-Mo}_2\text{C}$), и Mo-содержащих кластеров в каналах цеолита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. P. 1-20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
2. **Schwach P., Pan X., Bao X.** Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 8497-8520. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00715.
3. **Karakaya C., Kee R.J.** Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Prog. Energy Comb. Sci.* 2016. V. 55. P. 60-97. DOI: 10.1016/j.peccs.2016.04.003.
4. **Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E.** Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Catal. Today.* 2017. V. 285. P. 147-158. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023.
5. **Majhi S., Mohanty P., Wang H., Pant K.K.** Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. P. 543-554. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60071-6.
6. **Huang K., Miller J.B., Huber G.W., Dumesic J.A., Maravelias C.T.** A general framework for the evaluation of direct non-oxidative methane conversion strategies. *Joule.* 2018. V. 2. P. 349-365. DOI: 10.1016/j.joule.2018.01.001.
7. **Menon U., Rahman M., Khatib S.J.** A critical literature review of the advances in methane dehydroaromatization over multifunctional metal-promoted zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 608. P. 117870. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117870.
8. **Beuque A., Hao H., Berrier E., Batalha N., Sachse A., Paul J.-F., Pinard L.** How do the products in methane dehydroaromatization impact the distinct stages of the reaction?. *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 309. P. 121274. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121274.
9. **Su L., Xu Y., Bao X.** Study on bifunctionality of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition. *J. Nat. Gas Chem.* 2002. V. 11. P. 18-27.
10. **Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Пармон В.Н.** Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор. *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. С. 214-221. DOI: 10.7868/S0028242116030102.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200182-5) и в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

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

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No. 121031200182-5 and No. FMRS-2022-0080).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. P. 1-20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
2. **Schwach P., Pan X., Bao X.** Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 8497-8520. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00715.
3. **Karakaya C., Kee R.J.** Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Prog. Energy Comb. Sci.* 2016. V. 55. P. 60-97. DOI: 10.1016/j.peccs.2016.04.003.
4. **Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E.** Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Catal. Today.* 2017. V. 285. P. 147-158. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023.
5. **Majhi S., Mohanty P., Wang H., Pant K.K.** Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. P. 543-554. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60071-6.
6. **Huang K., Miller J.B., Huber G.W., Dumesic J.A., Maravelias C.T.** A general framework for the evaluation of direct non-oxidative methane conversion strategies. *Joule.* 2018. V. 2. P. 349-365. DOI: 10.1016/j.joule.2018.01.001.
7. **Menon U., Rahman M., Khatib S.J.** A critical literature review of the advances in methane dehydroaromatization over multifunctional metal-promoted zeolite catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 608. P. 117870. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117870.
8. **Beuque A., Hao H., Berrier E., Batalha N., Sachse A., Paul J.-F., Pinard L.** How do the products in methane dehydroaromatization impact the distinct stages of the reaction?. *Appl. Catal. B: Environ.* 2022. V. 309. P. 121274. DOI: 10.1016/j.apcatb.2022.121274.
9. **Su L., Xu Y., Bao X.** Study on bifunctionality of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition. *J. Nat. Gas Chem.* 2002. V. 11. P. 18-27.
10. **Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N.** New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. P. 197-204. DOI: 10.1134/S0965544116030105.

11. **Liu H., Yang S., Hu J., Shang F., Li Z., Xu C., Guan J., Kan Q.** A Comparison study of mesoporous Mo/H-ZSM-5 and conventional Mo/H-ZSM-5 catalysts in methane non-oxidative aromatization. *Fuel Proc. Technol.* 2012. V. 96. P. 195-202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.12.034.
12. **Liu K., Caglayan M., Dikhtiarenko A., Zhang X., Sayidov O., Abou-Hamad E., Gascon J., Chowdhury A.D.** Are hierarchical zeolites good catalysts for Methane Dehydroaromatization? A critical analysis. *Catal. Today.* 2023. V. 408. P. 22-35. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.10.007.
13. **Yang K., Zhou F., Ma H., Yu L., Wu G.** Glucose-Assisted Synthesis of Hierarchical HZSM-5 for Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Aromatics. *Chem. Select.* 2021. V. 6. P. 11591-11598. DOI: 10.1002/slct.202102978.
14. **Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Ишкильдина А.Х., Травкина О.С., Куватова Р.З. Восмериков А.В., Кутепов Б.И.** Мо-содержащие гранулированные цеолиты ZSM-5 различной кислотности с иерархической пористой структурой в неокислительной конверсии метана. *Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов.* 2022. Т. 333. № 10. С. 86-97. DOI: 10.18799/24131830/2022/10/3679.
15. **Степанов А. А., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В.** Получение и исследование свойств Mo/ZSM-5 катализаторов неокислительной конверсии метана на основе цеолитов с микро- и мезопористой структурой. *Химия в интересах устойчив. развития.* 2020. Т. 28. С. 300-305. DOI: 10.15372/KhUR2020233.
16. **Shukla D.B., Pandya V.P.** Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1989. V. 44. P. 147-154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
17. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 82 с.
18. **Hu J., Wu S., Ma Y., Yang X., Li Z., Liu H., Huo Q., Guan J., Kan Q.** Effect of the particle size of MoO₃ on the catalytic activity of Mo/ZSM-5 in methane non-oxidative aromatization. *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 5459-5469. DOI: 10.1039/C5NJ00672D.
19. **Kosinov N., Coumans F.J.A.G., Uslamin E.A., Wijpkema A.S.G., Mezari B., Hensen E.J.M.** Methane dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional catalysis?. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 520-529. DOI: 10.1021/acscatal.6b02497.
20. **Бровко Р.В., Лакина М.Е., Сульман М.Г., Долуда В.Ю.** Исследование влияния кислотности на процесс каталитической трансформации n-бутанола в углеводороды на цеолите H-ZSM-5. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 4. С. 87-92. DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.
21. **Ma D., Zhang W., Shu Y., Liu X., Xu Y., Bao X.** MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels. *Catal. Lett.* 2000. V. 66. P. 155-160. DOI: 10.1023/A:1019099607029.
22. **Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesias E.** Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000. V. 35-36. P. 495-509. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00245-0.
23. **Zhou D., Zuo S., Xing S.** Methane Dehydrogenation and Coupling to Ethylene over a Mo/HZSM-5 Catalyst: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 4060-4070. DOI: 10.1021/jp209037c.
24. **Зайковский В.И., Восмериков А.В., Ануфриенко В.Ф., Коробицына Л.Л., Коденев Е.Г., Ечевский Г.В., Васенин Н.Т., Журавков С.П., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н.** О состоянии активных центров и дезактивации катализаторов Mo-ZSM-5 дегидроароматизации метана. *Докл. акад. наук.* 2005. Т. 404. С. 500-504.
11. **Liu H., Yang S., Hu J., Shang F., Li Z., Xu C., Guan J., Kan Q.** A Comparison study of mesoporous Mo/H-ZSM-5 and conventional Mo/H-ZSM-5 catalysts in methane non-oxidative aromatization. *Fuel Proc. Technol.* 2012. V. 96. P. 195-202. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.12.034.
12. **Liu K., Caglayan M., Dikhtiarenko A., Zhang X., Sayidov O., Abou-Hamad E., Gascon J., Chowdhury A.D.** Are hierarchical zeolites good catalysts for Methane Dehydroaromatization? A critical analysis. *Catal. Today.* 2023. V. 408. P. 22-35. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.10.007.
13. **Yang K., Zhou F., Ma H., Yu L., Wu G.** Glucose-Assisted Synthesis of Hierarchical HZSM-5 for Catalytic Fast Pyrolysis of Cellulose to Aromatics. *Chem. Select.* 2021. V. 6. P. 11591-11598. DOI: 10.1002/slct.202102978.
14. **Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Ishkildina A.K., Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Vosmerikov A.V., Kutepov B.I.** Granular hierarchically porous Mo-containing ZSM-5 zeolites with different level of acidity in non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons. *Izv. Tomsk. politekh. univ. Inzhiniring georesursov.* 2022. V. 333. P. 86-97 (in Russian). DOI: 10.18799/24131830/2022/10/3679.
15. **Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V.** Preparation of Mo/ZSM-5 Catalysts for Non-Oxidative Methane Conversion over Zeolites with Microand Mesoporous Structure and Investigation of Their Properties. *Chem. Sustain. Dev.* 2020. V. 28. P. 290-295. DOI: 10.15372/CSD2020233.
16. **Shukla D.B., Pandya V.P.** Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1989. V. 44. P. 147-154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
17. **Break D.** Zeolite molecular sieves. Publisher: Wiley. 1973. 771 p.
18. **Hu J., Wu S., Ma Y., Yang X., Li Z., Liu H., Huo Q., Guan J., Kan Q.** Effect of the particle size of MoO₃ on the catalytic activity of Mo/ZSM-5 in methane non-oxidative aromatization. *New J. Chem.* 2015. V. 39. P. 5459-5469. DOI: 10.1039/C5NJ00672D.
19. **Kosinov N., Coumans F.J.A.G., Uslamin E.A., Wijpkema A.S.G., Mezari B., Hensen E.J.M.** Methane dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional catalysis?. *ACS Catal.* 2017. V. 7. P. 520-529. DOI: 10.1021/acscatal.6b02497.
20. **Бровко Р.В., Лакина М.Е., Сульман М.Г., Долуда В.Ю.** Study of the effect of H-ZSM-5 zeolite acidity on the process of catalytic transformation of n-butanol into hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2022. V. 65. N 4. P. 87-92 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226504.6509.
21. **Ma D., Zhang W., Shu Y., Liu X., Xu Y., Bao X.** MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels. *Catal. Lett.* 2000. V. 66. P. 155-160. DOI: 10.1023/A:1019099607029.
22. **Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesias E.** Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000. V. 35-36. P. 495-509. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00245-0.
23. **Zhou D., Zuo S., Xing S.** Methane Dehydrogenation and Coupling to Ethylene over a Mo/HZSM-5 Catalyst: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C.* 2012. V. 116. P. 4060-4070. DOI: 10.1021/jp209037c.
24. **Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V., Anufrienko V.F., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Echevskii G.V., Vasenin N.T., Zhuravkov S.P., Ismagilov Z.R., Parmon V.N.** The State of the Active Sites and Deactivation of Mo-ZSM-5 Catalysts of Methane Dehydroaromatization. *Dokl. AN.* 2005. V. 404. P. 201-204 (in Russian). DOI: 10.1007/s10634-005-0060-1.

Поступила в редакцию (Received) 28.06.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 19.07.2023