

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, А.В. Восмерилов, Е.Ю. Герасимов, А.Х. Ишкильдина

Андрей Александрович Степанов (ORCID 0000-0003-1660-5568)*, Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X), Александр Владимирович Восмерилов (ORCID 0000-0002-7569-0902)

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

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

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

Отдел исследования катализаторов, ФИЦ 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

Приведены результаты исследования влияния способа получения гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана. Показана более высокая каталитическая активность гранулированных катализаторов с иерархической пористой структурой, полученных без использования связующих материалов, по сравнению с гранулированным катализатором, полученным традиционным способом смешения порошкообразного цеолита с псевдобемитом с последующей грануляцией и прокалкой. Изучены текстурные и кислотные характеристики гранулированных цеолитов и Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе. Показано влияние деалюминирования гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой на их текстурные и кислотные характеристики, а также на их каталитическую активность в процессе конверсии метана. Методом ПЭМВР установлено различие в распределении активной Мо-содержащей фазы в гранулированных цеолитных катализаторах в зависимости от способа их приготовления. На поверхности гранулированных образцов, не содержащих связующего вещества, присутствуют частицы с широким распределением по размеру (2-30 нм), которые представляют собой кристаллическую фазу карбида молибдена (β -Mo₂C), и Мо-содержащие кластеры в каналах цеолита. Катализатор, полученный с добавлением связующего вещества, представляет собой микронные агломераты, состоящие из частиц цеолита субмикронного размера и оксида алюминия, достаточно равномерно покрывающего поверхность цеолита. Согласно данным элементного картирования с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлено, что активный компонент равномерно распределен по поверхности катализатора, но при этом сигнал молибдена на оксиде алюминия существенно выше, что объясняется более высокой площадью его удельной поверхности и доступностью частиц. Показано, что способ приготовления гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторов оказывает влияние на их каталитическую активность, селективность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, ароматические углеводороды, неокислительная конверсия метана, гранулированный цеолитный катализатор, кислотность, активность, селективность

NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION STUDY ON GRANULATED Mo-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS

A.A. Stepanov, L.L. Korobitsyna, 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), Aleksandr V. Vosmerikov (ORCID 0000-0002-7569-0902)

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*, kll@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

Evgeniy Yu. Gerasimov (ORCID 0000-0002-3230-3335)

Catalyst Research Department, 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 results of the study of the influence of the method of forming granular Mo-containing zeolite catalysts on their physicochemical and catalytic properties in the process of non-oxidative conversion of methane are presented. There is shown a higher catalytic activity of granular catalysts with a hierarchical porous structure, obtained without using binders, compared to a granular catalyst obtained by a conventional method of mixing powdered zeolite with pseudobemite, followed by granulation and calcination. The texture and acid characteristics of granulated zeolites and Mo-containing catalysts based on them have been studied. The effect of dealumination of granular zeolites with a hierarchical porous structure on their texture and acid characteristics, as well as on their catalytic activity in the process of methane conversion is shown. The HRTEM method shows a difference in the distribution of the active Mo-containing phase in the granulated zeolite catalysts depending on the method of their preparation. Particles with a wide size distribution (2-30 nm), which are the crystalline phase of molybdenum carbide (β -Mo₂C), and Mo-containing clusters in zeolite channels are present on the surface of granular samples that do not contain a binder. The catalyst prepared with the addition of the binder is micron agglomerates consisting of sub-micron sized zeolite particles and alumina sufficiently uniformly covering the surface of the zeolite. According to elemental mapping using energy dispersive X-ray spectroscopy, it was found that the active component is uniformly distributed over the catalyst surface, but the molybdenum signal on the alumina is significantly higher, which is explained by its higher specific surface area and the availability of particles. It has been found that the method of preparing granular Mo-containing zeolite catalysts has an effect on their catalytic activity, selectivity and stability in the process of non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons.

Keywords: ZSM-5 zeolite, aromatic hydrocarbons, non-oxidative conversion of methane, granular zeolite catalyst, acidity, activity, selectivity

Для цитирования:

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмери́ков А.В., Герасимов Е.Ю., Ишкильдина А.Х. Исследование неокислительной конверсии метана на гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 85–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.7t.

For citation:

Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Gerasimov E.Yu., Ishkildina A.Kh. Non-oxidative methane conversion study on granulated Mo-containing zeolite catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 85–94. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.7t.

ВВЕДЕНИЕ

Метан является основным компонентом природного и попутного нефтяного газов, запасы которых оцениваются более чем в 4036,9 трлн м³ [1]. В этой связи переработка газообразного углеводородного сырья в ценные химические продукты, такие как олефиновые и ароматические углеводороды, представляет большой интерес как с научной точки зрения, так и в плане практического применения. Используемые в настоящее время в промышленности технологии переработки углеводородных газов являются многостадийными и материалоёмкими, поэтому процесс прямой неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах имеет хорошую перспективу практического применения. В последние годы процессу неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды было посвящено большое количество работ [2-10] и показано, что наибольшую активность проявляет катализатор Mo/ZSM-5 [11-14]. Однако быстрая потеря активности соответствующего катализатора, в результате интенсивного образования на его поверхности продуктов уплотнения, препятствует промышленному внедрению данной технологии [15-17]. Главной причиной коксообразования является микропористая структура цеолита ZSM-5, что приводит к затруднению процесса массопереноса реагирующих молекул. Как правило, для промышленного применения цеолиты смешивают со связующим веществом и затем формируют гранулы определенного размера. Однако частицы связующего вещества могут затруднять доступ исходных молекул метана и образующихся промежуточных продуктов к активным центрам катализатора, расположенным в объеме цеолита, а также приводят к уменьшению содержания активной фазы в катализаторе.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа формирования гранулированных цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства, а также на распределение активной фазы в Mo-содержащих катализаторах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гранулированный цеолит без использования связующего вещества (катализатор K1, мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 24$) готовили смешением порошкообразного цеолита ZSM-5 и аморфного алюмосиликата с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$, увлажнением полученной смеси путем добавления воды, формованием гранул диа-

метром $1,6 \pm 0,1$ мм и длиной $4-6 \pm 0,2$ мм, термообработкой сформованных гранул при 550 ± 5 °C в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией в растворе силиката натрия. Н-форму полученного гранулированного цеолита ZSM-5 (содержание $\text{Na}_2\text{O} - 0,05\%$) получали ионным обменом катионов Na^+ на катионы NH_4^+ и последующей термообработкой при 550 ± 5 °C 6-8 ч.

Для изменения физико-химических и каталитических свойств образца K1 за счет деалюминирования проводили его обработку в водном растворе лимонной кислоты. В результате выполненных предварительных исследований были установлены следующие условия кислотной обработки: 0,3 N водный раствор лимонной кислоты, 85 ± 3 °C, 6 ч, отмывка дистиллированной водой до отсутствия катионов алюминия, сушка и прокалка при 540 ± 5 °C в течение 4 ч в атмосфере воздуха (катализатор K2).

Высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 был синтезирован методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$) при температуре 170 °C в течение 3 сут. В качестве источника кремния использовали силикалит натрия состава $\text{SiO}_2 = 241,5$ г/л, $\text{Na}_2\text{O} = 91,5$ г/л, а в качестве источника алюминия – раствор $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Структурообразующей добавкой служил гексаметилендиамин (ГМДА). pH реакционной смеси контролировали добавлением 1N раствора HNO_3 . Синтезированный цеолит в Na-форме переводили в активную H-форму путем обработки 25 %-ым раствором NH_4Cl при температуре 95 °C в течение 2 ч при постоянном перемешивании (содержание $\text{Na}_2\text{O} - 0,04\%$). В качестве связующего вещества использовали псевдобемит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (г. Ишимбай, Россия). Для приготовления гранулированного катализатора со связующим материалом (катализатор K3) порошкообразный образец цеолита ZSM-5 в H-форме тщательно перемешивали с псевдобемитом, добавляя водный раствор азотной кислоты (моль $\text{NO}_3^-/\text{моль Al}_2\text{O}_3 = 0,17$). Полученную однородную пластичную массу формовали на шнековом экструдере в гранулы, которые сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1 сут., затем при 100 ± 3 °C 8 ч и прокаливали при 550 ± 5 °C 8 ч. Готовые гранулы имели форму цилиндров диаметром $1,6 \pm 0,1$ мм и длиной $4-6 \pm 0,2$ мм. Содержание связующего вещества в цеолитсодержащем катализаторе составляло ~30% мас. в пересчете на Al_2O_3 .

Mo-содержащие цеолитные катализаторы готовили методом пропитки образцов K1, K2 и

К3 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 температуре $100 \pm 3^\circ\text{C}$ в течение 4 ч и прокаливанием в атмосфере воздуха при $550 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Содержание Мо во всех образцах составляло 4 % мас.

Качество полученных катализаторов контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа. Анализ образцов проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker, Германия), оснащенном детектором Lynx-Eye, использующим 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 исходных и Мо-содержащих цеолитных 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 линейной 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–Joyner–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 kV 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 газовой 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, выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы цеолитных катализаторов, полученных различными способами. По данным рентгенофазового анализа все образцы соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 и принадлежат к ромбической сингонии [18]. Кристалличность гранулированных образцов без связующего вещества К1 и К2 составила 95% , а катализатора К3 – 90% . Стоит отметить, что содержание цеолитной фазы в образце К3 составляет 70% .

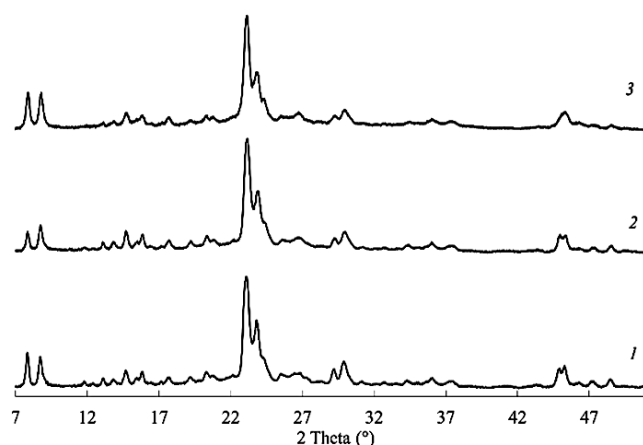


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов: 1 – К1; 2 – К2; 3 – К3
Fig. 1. XRD patterns of catalysts: 1 – K1; 2 – K2; 3 – K3

В табл. 1 представлены результаты исследования характеристик пористой структуры цеолитных катализаторов, полученных различными способами, и приготовленных на их основе Мо-содержащих образцов.

Таблица 1
Структурные характеристики исходных гранулированных и Мо-содержащих цеолитных катализаторов
Table 1. Structural characteristics of initial granular and Mo-containing zeolite catalysts

Катализатор	СВЕТ (м ² /г)	V _{микро} (см ³ /г)	V _{мезо} (см ³ /г)	V _{макро} (см ³ /г)	V _Σ (см ³ /г)
K1	315	0,12	0,20	0,33	0,65
K2	342	0,12	0,23	0,36	0,71
K3	345	0,08	0,22	0,33	0,63
4%Mo/K1	301	0,10	0,19	0,31	0,60
4%Mo/K2	312	0,10	0,20	0,32	0,62
4%Mo/K3	313	0,07	0,20	0,31	0,58

Примечание: СВЕТ – удельная поверхность; V_{микро} – объем микропор; V_{мезо} – объем мезопор; V_{макро} – объем макропор; V_Σ – общий объем пор
Note: СВЕТ – specific surface area; V_{микро} – volume of micropores; V_{мезо} – volume of mesopores; V_{макро} – volume of macropores; V_Σ – total pore volume

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что гранулированный образец K1 имеет самую низкую площадь удельной поверхности, равную 315 м²/г. Обработка его раствором лимонной кислоты приводит к увеличению удельной поверхности до 342 м²/г и объема мезопор до 0,23 см³/г (образец K2). Такие изменения связаны с деалюминированием цеолита K1 под действием кислотной обработки. Для цеолитного катализатора K3 наблюдается наибольшая площадь удельной поверхности, которая составляет 345 м²/г, и существенно меньший объем микропор по сравнению с образцами K1 и K2, что связано с использованием псевдобемита в качестве связующего вещества. Добавление Мо ко всем гранулированным цеолитным катализаторам приводит к снижению площади удельной поверхности и объема микро-, мезо- и макропор, что указывает на блокирование молибденом каналов и его частичной локализацией в порах цеолитов [6, 7].

В табл. 2 приведены кислотные характеристики полученных гранулированных образцов и приготовленных на их основе Мо-содержащих цеолитных катализаторов.

Видно, что для всех гранулированных образцов характерно наличие двух типов кислотных центров – слабо- и сильнокислотных центров. Известно [19-21], что высокотемпературный пик на термодесорбционной кривой относится преимущественно к бренстедовским кислотным центрам, а низкотемпературный – в основном к льюисовским кислотным центрам. Наибольшее количество сильных кислотных центров содержит образец K1 – 307 мкмоль/г. Обработка гранулированного цеолита раствором лимонной кислоты приводит к

снижению силы и концентрации кислотных центров обоих типов (образец K2). Образец K3 характеризуется меньшей силой высокотемпературных центров по сравнению с другими образцами, но большей их концентрацией, чем для катализатора K2.

Таблица 2
Кислотные характеристики исходных гранулированных и Мо-содержащих цеолитных катализаторов
Table 2. Acidic characteristics of initial granular and Mo-containing zeolite catalysts

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г		
	T ₁	T ₂	C ₁	C ₂	C _Σ
K1	220	460	421	307	728
K2	210	440	357	158	515
K3	215	435	318	194	512
4%Mo/K1	215	440	500	176	676
4%Mo/K2	200	415	374	61	435
4%Mo/K3	205	415	349	146	495

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

Добавка Мо к гранулированным цеолитным катализаторам приводит во всех случаях к снижению силы и концентрации сильных кислотных центров и увеличению концентрации слабых кислотных центров, что связано с взаимодействием молибдена с бренстедовскими кислотными центрами цеолитов и увеличением дефектов кристаллической решетки [22-24].

На рис. 2 и в табл. 3 приведены результаты испытания Мо-содержащих цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Наибольшая конверсия метана достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных образцах: на катализаторе 4%Mo/K2 она составляет 18,3%, на образце 4%Mo/ZSM-5/K1 – 14,1%, на образце 4%Mo/ZSM-5/K3 – 6,3% (рис. 2а). Разница в активности катализаторов объясняется тем, что обработка цеолита лимонной кислотой приводит к улучшению доступности его активных центров и диффузии образующихся продуктов реакции в газовую фазу за счет увеличения объема макро- и мезопор. Добавление связующего вещества к цеолиту приводит к уменьшению содержания активной цеолитной фазы в катализаторе K3, что непосредственно сказывается на активности образца 4%Mo/ZSM-5/K3 в

процессе конверсии метана. В этом случае наблюдается самая низкая активность катализатора из всех исследованных образцов в течение всего времени испытаний.

На рис. 2б приведены данные по селективности образования ароматических углеводородов на гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторах. Из рисунка видно, что в начале процесса (через 20 мин) для всех исследуемых образцов селективность образования ароматических углеводородов примерно одинакова – около 80%. Затем наблюдается заметное снижение селективности на катализаторе 4%Мо/К3, в то время как на катализаторах 4%Мо/К1 и 4%Мо/К2 селективность образования ароматических углеводородов имеет практически одинаковые значения и плавно уменьшается со временем их работы. Снижение селективности образования ароматических углеводородов со временем протекания реакции дегидроароматизации метана обусловлено образованием коксовых отложений на активных центрах катализаторов и на поверхности самого цеолита, что подтверждается данными ПЭМВР.

Анализ газообразных продуктов превращения метана на гранулированных цеолитных катализаторах показал, что в их составе содержатся в основном этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1% (табл. 3), а также в небольшом количестве присутствует водород. До 180 мин реакции суммарный выход этана и этилена на всех исследуемых катализаторах имеет близкие значения, однако затем наблюдается значительное снижение их выхода на гранулированном катализа-

торе Мо/К3, в то время как на других образцах суммарная концентрация образующихся этана и этилена изменяется незначительно.

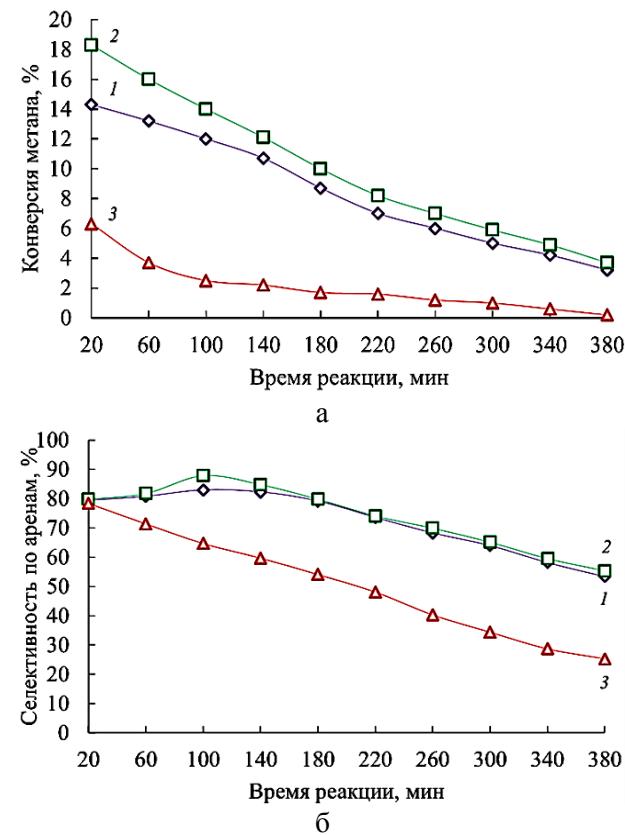


Рис. 2. Изменение конверсии метана (а) и селективности образования ароматических углеводородов (б) на катализаторах: 1 – 4%Мо/К1; 2 – 4%Мо/К2; 3 – 4%Мо/К3
Fig. 2. Change in methane conversion (a) and selectivity of aromatic hydrocarbon formation (b) on catalysts: 1 – 4%Mo/K1; 2 – 4%Mo/K2; 3 – 4%Мо/К3

Таблица 3
Выход газообразных (этан и этилен) и жидких (бензол и нафталин) продуктов превращения метана на Мо-содержащих цеолитных катализаторах
Table 3. Yield of gaseous (ethane and ethylene) and liquid (benzene and naphthalene) methane conversion products on Mo-containing zeolite catalysts

Образец	Время реакции, мин									
	20	60	100	140	180	220	260	300	340	380
Выход C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄ , %										
4%Мо/К1	0,20	0,35	0,53	0,69	0,84	0,95	1,00	0,98	0,90	0,80
4%Мо/К2	0,25	0,40	0,55	0,65	0,73	0,84	0,89	0,87	0,83	0,74
4%Мо/К3	0,31	0,51	0,61	0,70	0,71	0,66	0,60	0,56	0,50	0,41
Выход C ₆ H ₆ , %										
4%Мо/К1	6,7	5,9	5,3	4,5	3,7	3,2	2,8	2,2	1,8	1,2
4%Мо/К2	7,0	6,5	5,8	5,0	4,4	3,7	3,2	2,7	2,2	1,6
4%Мо/К3	3,4	2,0	1,3	1,0	0,7	0,5	0,4	0,3	0,1	0,05
Выход C ₈ H ₁₀ , %										
4%Мо/К1	4,3	4,0	3,8	3,4	2,9	1,3	0,8	0,7	0,6	0,4
4%Мо/К2	7,4	6,5	5,3	1,8	1,2	0,9	0,8	0,5	0,4	0,3
4%Мо/К3	1,4	0,5	0,2	0,2	0,1	0,07	0,04	0,02	0	0

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 гранулированных катализаторах 4%Mo/K1 и 4%Mo/K2, полученных без использования связующего вещества, и составляет соответственно 6,7 и 7,0% за 20 мин реакции (табл. 3). Выход бензола на гранулированном катализаторе 4%Mo/K3 ниже в 2 раза и составляет 3,4% за 20 мин реакции. Такое поведение катализатора 4%Mo/K3 связано с тем, что он характеризуется более низкой кислотностью и содержит в своем составе на 30% меньше активной цеолитной фазы.

Наибольший выход нафталина наблюдается на гранулированном катализаторе 4%Mo/K2, обработанном лимонной кислотой, и составляет 7,4% за 20 мин реакции. По мере протекания реакции выход бензола и нафталина снижается на всех исследуемых катализаторах в результате зауглероживания их активных центров и поверхности цеолитов.

На рис. 3 представлены микроснимки гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторов после 380 мин их работы в процессе неокисли-

тельной конверсии метана. Видно, что на поверхности всех исследуемых образцов после 380 мин реакции присутствуют частицы карбида молибдена (показаны прямоугольником) с широким распределением по размеру (2-30 нм) и Мо-содержащие кластеры в каналах цеолита. Для катализаторов 4%Mo/K1 и 4%Mo/K2 характерно наличие мезопор (показано кружками) (рис. 3а, б).

По данным ПЭМВР катализатор 4%Mo/K3 представляет собой микронные агломераты, состоящие из частиц цеолита субмикронного размера и оксида алюминия, достаточно равномерно покрывающего поверхность цеолита (рис. 3в). Стоит отметить, что агломераты частиц, состоящие из субмикронных частиц оксида алюминия, также могут находиться в отдельном состоянии. Согласно данным элементного картирования с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии оксид молибдена равномерно распределен по поверхности катализатора, а частицы цеолитной фазы покрыты оксидом алюминия (рис. 3г). Также видно, что активный компонент равномерно распределен по катализатору, при этом сигнал молибдена на оксиде алюминия существенно выше, что объясняется высокой его поверхностью и доступностью частиц.

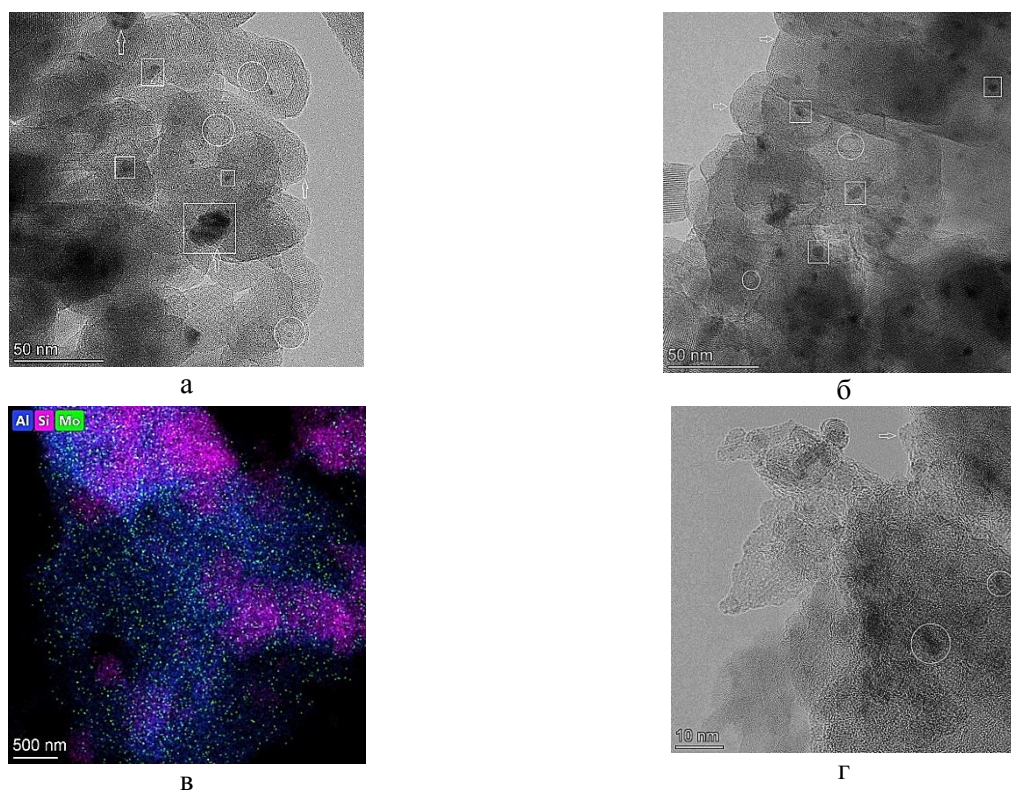


Рис. 3. Микроснимки катализаторов после обработки метаном в течение 380 мин: 4%Mo/K1 (а), 4%Mo/K2 (б), 4%Mo/K3 (в) и ЭДС-картирование для образца 4%Mo/K3 (г)

Fig. 3. Micrographs of catalysts after treatment with methane for 380 min: 4%Mo/K1 (a), 4%Mo/K2(б), 4%Mo/K3 (в) and EDS mapping for 4% Mo/K3 sample (г)

Исследование углеродных отложений, образующихся в ходе протекания реакции дегидроароматизации метана, показало, что на всех образцах наблюдаются коксовые отложения толщиной 1-2 слоя, расположенные на поверхности цеолита (рис. 3а-в, показано стрелками). Поверхность карбида молибдена также покрыта частицами графитоподобного углерода с толщиной 1-3 слоя (рис. 3а, показано стрелками).

Таким образом, в результате проведенных исследований физико-химических и каталитических свойств Мо-содержащих цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды показано, что активность, селективность и стабильность гранулированных катализаторов 4%Мо/К1 и 4%Мо/К2, полученных без использования связующего вещества, существенно выше, чем образца 4%Мо/К3, полученного с использованием связующего вещества.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние способа получения гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана, а также на распределение активной фазы молибдена в катализаторах. Показано, что активность, селективность и стабильность катализатора 4%Мо/К1, полученного на основе цеолита, синтезированного без использования связующего вещества, выше, чем гранулированного катализатора (4%Мо/К3), полученного с использованием

связующего вещества. Обработка образца К1 раствором лимонной кислоты оказывает влияние на его кислотные свойства и приводит к созданию дополнительной мезопористости в цеолите. В результате этого катализатор 4%Мо/К2, приготовленной на основе образца К2, проявляет более высокую активность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Методом ПЭМВР показано, что на гранулированных катализаторах 4%Мо/К1 и 4%Мо/К2 присутствуют мезопоры, что способствует улучшению диффузии молекул метана к их активным центрам и отводу образующихся продуктов реакции в газовую фазу.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. BP Statistical Review of World Energy. 2022. Available online: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> (accessed on 10 April 2023).
2. Gu Y., Chen P., Yan H., Wang X., Lyu Y., Tian Y., Liu W., Yan Z., Liu X. Coking mechanism of Mo/ZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization. *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 613. P. 118019. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118019.
3. Taifan W., Baltrusaitis J. CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 198. P. 525-547. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.081.
4. 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.pecs.2016.04.003.
5. 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.
6. Sun K., Ginosar D.M., He T., Zhang Y., Fan M., Chen R. Progress in nonoxidative dehydroaromatization of methane in the last 6 years. *I&EC Res.* 2018. V. 57. P. 1768-1789. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04707.

REFERENCES

1. BP Statistical Review of World Energy. 2022. Available online: <https://www.connaissancedesenergies.org/sites/default/files/pdf-actualites/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> (accessed on 10 April 2023).
2. Gu Y., Chen P., Yan H., Wang X., Lyu Y., Tian Y., Liu W., Yan Z., Liu X. Coking mechanism of Mo/ZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization. *Appl. Catal. A: Gen.* 2021. V. 613. P. 118019. DOI: 10.1016/j.apcata.2021.118019.
3. Taifan W., Baltrusaitis J. CH₄ conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis. *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 198. P. 525-547. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.081.
4. 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.pecs.2016.04.003.
5. 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.
6. Sun K., Ginosar D.M., He T., Zhang Y., Fan M., Chen R. Progress in nonoxidative dehydroaromatization of methane

7. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. En. Chem.* 2013. V. 22. P. 1–20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
8. **Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмери́ков А.В.** Оценка современного состояния исследований и достижения в области каталитической переработки природного газа в ценные химические продукты. *Катализ в пром-сти.* 2021. Т. 21. № 4. С. 197–217. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-4-197-217.
9. **Spivey J.J., Hutchings G.** Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/c3cs60259a.
10. **Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Будаев Ж.Б., Восмери́ков 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.
11. **Karakaya C., Morejudo S.H., Zhu H., Kee R.J.** Catalytic chemistry for methane dehydroaromatization (MDA) on a bifunctional Mo/HZSM-5 catalyst in a packed bed. *I&EC Res.* 2016. V. 55. P. 9895–9906. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02701.
12. **Gan Y., Lv Q., Yang H., Xu K., Wu L., Tang Y., Tan L.** Acidity regulation for improved activity of Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization. *Chem. En. Sci.* 2023. V. 266. P. 118289. DOI: 10.1016/j.ces.2022.118289.
13. **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.
14. **Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A., Bare S.R., Stavitski E., Sridhar A., Khatib S.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. P. 314–328. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.002.
15. **Gao R., Li X., Wang Z., Liu Y., Sun J., Zhu Y., Yao S.** Reaction regeneration cycle of Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization with the addition of oxygen-containing components. *Appl. Catal. A: Gen.* 2022. V. 647. P. 118916. DOI: 10.1016/j.apcata.2022.118916.
16. **Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G.** Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/HZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode. *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 530. P. 12–20. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.11.016.
17. **Huang X., Jiao X., Lin M., Wang K., Jia L., Houa B., Lia D.** Coke distribution determines the lifespan of a hollow Mo/HZSM-5 capsule catalyst in CH₄ dehydroaromatization. *Catal. Sci. Technol. J.* 2018. V. 8. P. 5740–5749. DOI: 10.1039/C8CY01391H.
18. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 82 с.
19. **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.
7. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. En. Chem.* 2013. V. 22. P. 1–20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
8. **Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V.** State-of-the-art and achievements in the catalytic conversion of natural gas into valuable chemicals. *Catal. Ind.* 2022. V. 14. P. 11–30. DOI: 10.1134/S2070050422010093.
9. **Spivey J.J., Hutchings G.** Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/c3cs60259a.
10. **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. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 58–66. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.7t.
11. **Karakaya C., Morejudo S.H., Zhu H., Kee R.J.** Catalytic chemistry for methane dehydroaromatization (MDA) on a bifunctional Mo/HZSM-5 catalyst in a packed bed. *I&EC Res.* 2016. V. 55. P. 9895–9906. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02701.
12. **Gan Y., Lv Q., Yang H., Xu K., Wu L., Tang Y., Tan L.** Acidity regulation for improved activity of Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization. *Chem. En. Sci.* 2023. V. 266. P. 118289. DOI: 10.1016/j.ces.2022.118289.
13. **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.
14. **Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A., Bare S.R., Stavitski E., Sridhar A., Khatib S.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. P. 314–328. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.002.
15. **Gao R., Li X., Wang Z., Liu Y., Sun J., Zhu Y., Yao S.** Reaction regeneration cycle of Mo/HZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization with the addition of oxygen-containing components. *Appl. Catal. A: Gen.* 2022. V. 647. P. 118916. DOI: 10.1016/j.apcata.2022.118916.
16. **Song Y., Zhang Q., Xu Y., Zhang Y., Matsuoka K., Zhang Z.-G.** Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/HZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH₄-H₂ feed switch mode. *Appl. Catal. A: Gen.* 2017. V. 530. P. 12–20. DOI: 10.1016/j.apcata.2016.11.016.
17. **Huang X., Jiao X., Lin M., Wang K., Jia L., Houa B., Lia D.** Coke distribution determines the lifespan of a hollow Mo/HZSM-5 capsule catalyst in CH₄ dehydroaromatization. *Catal. Sci. Technol. J.* 2018. V. 8. P. 5740–5749. DOI: 10.1039/C8CY01391H.
18. **Break D.** Zeolite molecular sieves. Publisher: Wiley. 1973. 771 p.
19. **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.

20. **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.
21. **Восмериков А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В.** Кислотные и каталитические свойства Mg-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 42–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.
22. **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.
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.* 2012. V. 116. P. 4060–4070. DOI: 10.1021/jp209037c.
24. **Zhang Z.-G.** Process, reactor and catalyst design: Towards application of direct conversion of methane to aromatics under nonoxidative conditions. *Carbon Resour. Convers.* 2019. V. 2. P. 157–174. DOI: 10.1016/j.crcon.2019.07.001.
20. **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.
21. **Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V.** Acidic and catalytic properties of Mg-containing zeolite catalyst in the propane conversion to olefinic hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 42–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.
22. **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.
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.* 2012. V. 116. P. 4060–4070. DOI: 10.1021/jp209037c.
24. **Zhang Z.-G.** Process, reactor and catalyst design: Towards application of direct conversion of methane to aromatics under nonoxidative conditions. *Carbon Resour. Convers.* 2019. V. 2. P. 157–174. DOI: 10.1016/j.crcon.2019.07.001.

Поступила в редакцию 29.02.2024

Принята к опубликованию 09.04.2024

Received 29.02.2024

Accepted 09.04.2024