УДК: 661.183.6: 541.128

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЛАТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

### А.А. Степанов, Л.Л. Коробицына, Л.М. Величкина, Л.К. Алтунина

Андрей Александрович Степанов (ORCID 0000-0003-1660-5568)\*, Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X), Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796)

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, mps@ipc.tsc.ru

Любовь Константиновна Алтунина (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Лаборатория коллоидной химии нефти, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: alk@ipc.tsc.ru

Данная работа посвящена поиску новых структурообразующих добавок – темплатов для синтеза цеолитов типа пентасил. В качестве структурообразующих добавок были использованы пентаэритрит, карбамид, хлорид холина, а также бинарные и тройные системы глубоких эвтектических растворителей, состоящие из смесей этих компонентов. Глубокие эвтектические растворители имеют низкие значения температуры плавления и давления насышенных паров, характеризуются высокой термической и химической стабильностью, позволяют проводить синтез цеолитов в более экологически безопасных условиях по сравнению с используемыми в настоящее время химическими соединениями. Установлено, что для получения цеолита в качестве компонента структурообразующей добавки в составе глубоких эвтектических растворителей обязательно присутствие карбамида. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа подтверждена принадлежность синтезированных иеолитов к семейству пентасил и определена их кристалличность. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики иеолитов, методом сканирующей электронной микроскопии исследованы форма и размеры частиц цеолитов, методом температурно-программируемой десорбции аммиака исследованы сила и концентрация кислотных центров синтезированных цеолитных образцов и показана зависимость этих характеристик от типа применяемого темплата. Каталитическая активность молибденсодержащих катализаторов, полученных на основе синтезированных цеолитов методом сухого механического смешения наноразмерного порошка молибдена и соответствующего порошка синтезированного цеолита, изучена в процессе неокислительной конверсии метана. Показано, что использование при синтезе цеолитов в качестве темплатов бинарных и тройных систем приводит к получению более активных катализаторов по сравнению с катализаторами, полученными с использованием отдельных компонентов, входящих в состав глубоких эвтектических растворителей.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, синтез, глубокие эвтектические растворители, структурообразующая добавка, метан

### Для цитирования:

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Величкина Л.М., Алтунина Л.К. Исследование влияния темплата на физико-химические и каталитические свойства Мо-содержащих цеолитных катализаторов неокислительной конверсии метана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 41–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.14t.

### For citation:

Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Altunina L.K. Study of the influence of the template on the physicochemical and catalytic properties of Mo-containing zeolite catalysts for non-oxidative methane conversion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 8. P. 41–51. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.14t.

# STUDY OF THE INFLUENCE OF THE TEMPLATE ON THE PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF Mo-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS FOR NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION

# A.A. Stepanov, L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, L.K. Altunina

Andrey A. Stepanov (ORCID 0000-0003-1660-5568)\*, Ludmila L. Korobitsyna (ORCID 0000-0003-1679-483X), Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796)

Laboratory of Catalytic Conversion of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskiy ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

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

Liubov K. Altunina (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Laboratory of Colloidal Petroleum Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskiy ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: alk@ipc.tsc.ru

This work is devoted to the search for new structure-forming additives – templates for the synthesis of pentasil-type zeolites. Pentaerythritol, urea, choline chloride, as well as binary and ternary systems of deep eutectic solvents consisting of mixtures of these components were used as structure-forming additives. Deep eutectic solvents have low melting point and vapor pressure, and are characterized by high thermal and chemical stability, and allow to synthesize the zeolites in more environmentally friendly conditions compared to currently use chemical compounds. It has been established that the presence of urea is required to obtain zeolite as a component of a structure-forming additive in deep eutectic solvents. IR spectroscopy and X-ray phase analysis methods confirmed that the synthesized zeolites belong to the pentasil family and determined their crystallinity. The low-temperature nitrogen adsorption method determined the texture characteristics of the zeolites, the scanning electron microscopy method showed the shape and size of zeolite particles, the temperature-programmed ammonia desorption method investigated the strength and concentration of acid sites in the synthesized zeolite samples and showed the dependence of these characteristics on the type of template used. The catalytic activity of molybdenum-containing catalysts obtained on the basis of synthesized zeolites by dry mechanical mixing of nanosized molybdenum powder and the corresponding powder of synthesized zeolite was studied in the process of nonoxidative conversion of methane. It was shown that the use of binary and ternary systems as templates in the synthesis of zeolites leads to the production of more active catalysts compared to catalysts obtained using individual components included in the composition of deep eutectic solvents.

Keywords: ZSM-5 zeolite, synthesis, deep eutectic solvents, structure-forming additive, methane

### ВВЕДЕНИЕ

Экономическое развитие нефтеперерабатывающей отрасли обусловлено внедрением современных инновационных технологий и рациональным использованием имеющихся углеводородных ресурсов. Одним из таких ресурсов является попутный нефтяной газ (ПНГ), извлекаемый в процессе добычи нефти. Задачи использования ПНГ, главным компонентом которого является метан, чрезвычайно важны для всех нефтедобывающих стран, остро эта проблема стоит и в России [1-8].

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) являются эффективными катализаторами ряда важных процессов нефтепереработки и нефтехимии. Учитывая современную потребность отечественной нефтеперерабатывающей промышленности в активных, селективных и стабильных цеолитных катализаторах, совершенствование способов их синтеза является актуальной задачей [9-11]. Большое влияние на кристаллографическую чистоту цеолитной фазы оказывает природа органического компонента – темплата, используемого при синтезе в качестве структурообразующего агента. В качестве органического компонента обычно используют такие соединения, как четвертичные аммониевые основания, амины, аминоспирты, алифатические спирты и др. В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск новых направлений в синтезе ВКЦ с использованием дешевых и промышленно доступных органических реагентов [12-14].

В последние годы в зарубежных научных изданиях появились результаты научных работ [15-19], в которых в качестве органического темплата предлагаются глубокие эвтектические растворители (ГЭР), которые представляют собой смеси, состоящие из донора водородной связи (карбамид, пентаэритрит и др.) и акцептора водородной связи (четвертичные аммонийные соли, хлорид холина и др.). ГЭР имеют низкую температуру плавления, незначительное давление пара и высокую термическую и химическую стабильность, что делает возможным проведение синтеза цеолитов в более мягких, экологически безопасных условиях.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов типа ZSM-5, полученных с использованием в качестве структурообразующих добавок отдельных соединений, входящих в состав ГЭР, а также бинарных и тройных ГЭР, состоящих из смесей индивидуальных компонентов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез цеолитов с молярным отношением  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$  проводили методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей согласно методике, описанной в работе [20]. В качестве источника кремния был использован водный раствор натриевой соли кремневой кислоты  $Na_2SiO_3$ , а в качестве источника алюминия – водная соль нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

В качестве структурообразующей добавки использовали пентаэритрит (ПЭР), карбамид (КА), хлорид холина (ХХ), а также бинарные и тройные системы ГЭР, состоящие из смесей этих компонентов в молярном соотношении, равном эвтектическому: XX/KA = 33:67, ПЭР/КА = 40:60, XX/ПЭР = 50:50, КА/ХХ/ПЭР = 44:36:20.

Реакционные гели в зависимости от использованного темплата соответствовали составу:

16Na<sub>2</sub>O·13ПЭР·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·4924H<sub>2</sub>O (образец ПЭР),

16Na<sub>2</sub>O·10KA·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·1377H<sub>2</sub>O (образец КА),

16Na<sub>2</sub>O·8XX·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·2610H<sub>2</sub>O (образец XX),

 $16Na_2O \cdot 7KA \cdot 3XX \cdot Al_2O_3 \cdot 40SiO_2 \cdot 2610H_2O$  (образец XX/KA),

16Na<sub>2</sub>O·7KA·3ПЭР·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·2573H<sub>2</sub>O (образец ПЭР/КА),

16Na<sub>2</sub>O·3XX·3ПЭР·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·1964H<sub>2</sub>O (образец XX/ПЭР),

16Na<sub>2</sub>O·8KA·3XX·2ПЭР·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>·400 9H<sub>2</sub>O (образец КА/XX/ПЭР).

Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах при температуре 170 °C в течение 3-7 сут. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и сушили при 100 °C в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплата синтезированные образцы цеолитов прокаливали при 550 °C и путем декатионирования 25%-ным водным раствором NH<sub>4</sub>Cl переводили в активную H-форму.

Для процесса неокислительной конверсии метана на основе полученных цеолитов методом твердофазного синтеза были приготовлены Mo/ZSM-5 катализаторы 4%Mo/ZSM-5. Катализаторы готовили методом сухого механического смешения цеолитов в H-форме с наноразмерным порошком (НРП) молибдена, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона, в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Средний размер частиц Мо составлял 70-110 нм. Приготовленные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550 °C в течение 4 ч, прессовали и отбирали фракцию катализатора размером 0,5-1,0 мм.

Качество полученных цеолитов оценивали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК спектры цеолитов регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра с модулем Termo Electron Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) в области 4000-400 см<sup>-1</sup>. ИК-Фурье спектрометр предоставлен Томским региональным центром коллективного пользования ТНЦ СО РАН (ТомЦКП СО РАН). Исследования методом РФА проводили с использованием дифрактометра DISCOVER D8 (Bruker, Германия) в диапазоне углов  $2\theta = 6-86^{\circ}$ .

Удельную поверхность цеолитов определяли методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) из данных низкотемпературной (–196 °C) адсорбции азота, полученных с применением автоматического газоадсорбционного анализатора «Сорбтометр М» (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали с помощью модели ВЈН (Barett-Joyner-Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Расчет характеристик пористой структуры цеолитов проводился с использованием программного обеспечения прибора.

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000 при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме снятия зарядки с образца (электронная пушка 5·10<sup>-2</sup> Па, камера для образца 30-50 Па). Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70.

Кислотные свойства цеолитов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант ТПД заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) нагревают со скоростью 10 °С/мин в токе гелия и записывают спектр десорбции аммиака. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила оценивается по температурным максимумам на десорбционных кривых [21].

Каталитическую активность синтезированных образцов определяли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в процессе неокислительной конверсии метана. Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99.9 об. %) проводили при температуре 750 °C, объемной скорости подачи сырья 1000 ч-1 и атмосферном давлении. Образец катализатора Mo/ZSM-5 с размером частиц 0,5-1,0 мм в количестве 1 см<sup>3</sup> помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе гелия до 750 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, после чего начинали подавать метан. Для предотвращения конденсации или прочной адсорбции образующихся в процессе реакции высококипящих углеводородов, трубку на выходе из реактора и шестиходовой кран для отбора проб на анализ нагревали до 220 °С. Продукты реакции отбирали через первые 20 мин реакции и далее каждые 40 мин. Анализ продуктов проводили методом газовой хромато-графии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия). Для определения состава жидкой фазы применяли капиллярную колонку ВР-1 РОNA (100 м  $\times 0.25$  мм  $\times 0.55$  мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro(60 м  $\times 0.32$  мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м  $\times 2$  мм) колонки (Agilent Technologies, США). Погрешность измерения хроматографическим методом составляла 2,5%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены ИК спектры образцов, синтезированных с использованием ГЭР и отдельных составляющих их компонентов. Результаты анализов показали, что ИК спектры синтезированных образцов соответствуют цеолитам со структурой ZSM-5, о чем свидетельствует наличие полос поглощения при 550-560 см<sup>-1</sup> и 450 см<sup>-1</sup>. Исключение составили продукты, полученные с использованием XX и XX/ПЭР в качестве структурообразователя при синтезе. Варьирование состава реакционного геля и условий проведения синтеза с этими компонентами не привели к полученных продуктах присутствует фаза кварца.

Кристалличность полученных цеолитов, рассчитанная по соотношению интенсивностей полос поглощения в области 550 и 450 см<sup>-1</sup> [22], не превышала 80%, за исключением цеолита XX/KA, кристалличность которого составила 90%.



Рис. 1. ИК спектры цеолитов, синтезированных с индивидуальными компонентами ГЭР: 1 – КА, 2 – ПЭР, 3 – XX Fig. 1. IR spectra of zeolites synthesized with individual components of DES: 1 – CA, 2 – PER, 3 – CC



Рис. 2. ИК спектры цеолитов, синтезированных с ГЭР: 1 – ХХ/ПЭР, 2 – ХХ/КА, 3 – ПЭР/КА, 4 – КА/ХХ/ПЭР Fig. 2. IR spectra of zeolites synthesized with DES: 1 – CC/PER, 2 – CC/CA, 3 – PER/CA, 4 – CA/CC/PER



Рис. 3. Дифрактограммы цеолитов, синтезированных с индивидуальными компонентами ГЭР: 1 – ПЭР, 2 – XX, 3 – KA Fig. 3. XRD patterns of zeolites synthesized with individual com-

ponents of DES: 1 – PER, 2 – CC, 3 – CA





Исследование полученных образцов методом РФА также подтверждает их принадлежность к классу цеолитов типа ZSM-5, на что указывает набор характеристических полос в области углов отражения  $2\theta = 8$ , 23-25 и 29°, за исключением образцов, полученных с XX и XX/ПЭР (рис. 3). По данным РФА продуктом синтеза этих образцов является  $\alpha$ -кварц, на что указывает характеристическая полоса в области 26,3°. Образец, синтезированный с КА, имеет рефлексы, идентичные рефлексам чистых цеолитов, тогда как в образцах, полученных с XX/ПЭР, наряду с фазой цеолита, наблюдается присутствие примеси фазы кварца.

В табл. 1 приведены результаты сравнительных исследований удельной поверхности и объема пор цеолитов, синтезированных с использованием ГЭР и отдельных составляющих их компонентов.

Таблица 1 Текстурные характеристики синтезированных цео-

JINTOB										
Table 1. Textural characteristics of synthesized zeolites										
Образец	S <sub>BET</sub> , (м <sup>2</sup> /г)	S <sub>мезо</sub> , (м <sup>2</sup> /г)	S <sub>микро</sub> , (м <sup>2</sup> /г)	V <sub>общ</sub> , (см <sup>3</sup> /г)	V <sub>мезо</sub> , (см <sup>3</sup> /г)	V <sub>микро</sub> , (см <sup>3</sup> /г)				
ПЭР	282	93	189	0,120	0,040	0,080				
КА	369	96	273	0,160	0,040	0,120				
ХХ/КА	317	139	178	0,149	0,063	0,089				
ПЭР/КА	304	89	215	0,133	0,032	0,101				
КА/ХХ/ПЭР	322	94	228	0,148	0,039	0,109				

Примечание: S<sub>BET</sub> – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу BET; S<sub>мезо</sub>, S<sub>микро</sub> – удельная поверхность мезо- и микропор соответственно; V<sub>общ</sub>, V<sub>мезо</sub>, V<sub>микро</sub> – общий удельный объем пор, удельный объем мезо- и микропор соответственно

Note:  $S_{BET}$  – specific surface area of zeolite measured by the BET method;  $S_{meso}$ ,  $S_{micro}$  – specific surface area of meso- and micropores, respectively;  $V_{total}$ ,  $V_{meso}$ ,  $V_{micro}$  – total specific pore volume, specific volume of meso- and micropores, respectively

## А.А. Степанов и др.

Минимальную величину удельной поверхности имеет образец ПЭР, максимальную – цеолит ZSM-5, синтезированный с КА. Образец КА имеет также максимальное значение величины удельной поверхности микропор и общего удельного объема пор. Использование ГЭР в качестве структурообразующих добавок привело к получению цеолитов с усредненной величиной удельной поверхности. Максимальные величины удельной поверхности мезопор и объема мезопор зафиксированы для образца XX/KA.

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности синтезированных цеолитов. В резуль-

тате исследований установлено, что при использовании разных структурообразующих добавок структура и форма зерен цеолита различаются. Образец XX/KA состоит из двух типов частиц. Первая группа – это кристаллы с размером 1,5-2,5 мкм с формой, близкой к сферической. Вторая группа частиц – плотно упакованные агломераты мелких сферических частиц, имеющие также сфероподобную форму размером 16-20 мкм (рис. 5а). Образцы цеолитов ПЭР/КА (рис. 5б) и КА/ХХ/ПЭР (рис. 5в) имеют в составе три группы частиц. Наряду с частицами, характерными для образца ХХ/КА, обнаружены гексагональные кристаллы правильной формы с размерами 3-5 мкм на 10-12 мкм.







Рис. 6. SEM-снимки образцов цеолитов синтезированных с индивидуальными компонентами ГЭР: ПЭР (a), KA (б) Fig. 6. SEM-images of zeolite samples synthesized with individual components DES: PER (a), CA (б)

Сложно объяснить механизм образования различающихся по форме частиц цеолита, но использование в качестве структурообразующей добавки более сложной тройной смеси КА/ХХ/ПЭР приводит к возникновению большего количества видов частиц цеолита. В этом направлении необходимо тщательное исследование, которое, возможно, позволит установить корреляцию между природой структурообразующей добавки и формой кристаллов. Из электронно-микроскопических снимков синтезированных цеолитов, представленных на рис. 6, видно, что форма и размер образующихся кристаллов заметно отличаются и зависят от природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолитов. Кристаллы цеолита, полученные с использованием ПЭР (рис. 6а), неоднородны по своему составу и имеют меньшие размеры по сравнению с размерами кристаллов цеолитов, полученных с использованием КА (рис. 6б). Для образца КА (рис. 6б) наблюдается образование изолированных, хорошо ограниченных кристаллов в форме гексагональной призмы с размерами граней 3×4×5 мкм, а также присутствует небольшое количество пластинчатых кристаллов в виде гексагональных призм с высотой 0,1×0,2 мкм.

Таким образом, природа структурообразователя, используемого в синтезе цеолитов, оказывает существенное влияние на размер и морфологию их кристаллов.

Одной из важных характеристик для цеолитов, применяемых для приготовления катализаторов, является наличие кислотных активных центров, обусловливающих каталитическую активность. В табл. 2 показаны кислотные характеристики цеолитных образцов, синтезированных с индивидуальными компонентами, входящими в состав ГЭР, и с ГЭР, а также Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

О силе кислотных центров свидетельствует температура максимума десорбционного пика. Все исследованные цеолиты имеют низкотемпературные кислотные центры с областью десорбции аммиака от 100 до 300 °С и высокотемпературные кислотные центры, аммиак с которых десорбируется в интервале 300-600 °С. Из представленных данных видно, что для немодифицированных цеолитов минимальная сила низкотемпературных и высокотемпературных кислотных центров десорбции аммиака характерна для образца ПЭР, у образца ПЭР/КА сила кислотных центров обоих типов максимальна из исследованных темплатов. Максимальная концентрация низкотемпературных кислотных центров и наибольшее суммарное количество центров обоих типов определено для образца XX/KA. По суммарному количеству кислотных центров образцу XX/KA немного уступает образец KA/XX/ПЭР. Для образца ПЭР/KA отмечено минимальное содержание низкотемпературных кислотных центров и минимальная суммарная концентрация кислотных центров. Больше всего высокотемпературных кислотных центров имеет образец KA, а меньшее количество центров этого типа – образец ПЭР.

Модифицирование цеолитов НРП молибдена в количестве 4% мас. привело к изменению кислотных характеристик. Высокотемпературный десорбционный пик исследуемых образцов «сглажен», не имеет четкого максимума, что свидетельствует о наличии широкого спектра кислотных центров. Введение в цеолиты НРП молибдена привело к снижению силы кислотных центров и их концентрации, особенно для высокотемпературных кислотных центров. По мнению авторов [23], введение молибдена в цеолит и последующее прокаливание катализатора приводит к блокировке каналов цеолита крупными кристаллитами оксида молибдена, формирующимися в процессе прокаливания. Кроме того, в работе [24] установлено уменьшение степени кристалличности цеолита при прокаливании Mo/ZSM-5 катализаторов от 500 до 700 °С в результате деалюминирования цеолитной матрицы с образованием молибдата алюминия Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Таким образом, уменьшение кислотности молибденсодержащих цеолитов обусловлено стерическими ограничениями для доступа молекул аммиака к активным центрам цеолитов, находящимся внутри пор и каналов, и снижением количества кислотных центров, связанных с алюминием.

#### Таблица 2

<i>Table 2.</i> Actual characteristics of synthesized zeolites									
Ofnazau	Т <sub>макс.</sub> формы, °С		Концентрация, мкмоль/г						
Образец	TI	Тπ	CI	Сп	$C_{\Sigma}$				
ПЭР	190	410	569	313	882				
КА	215	425	513	357	870				
4%Mo/ZSM-5(ПЭР)	185	405	538	248	786				
4%Mo/ZSM-5(KA)	190	415	488	189	677				
XX/KA	205	425	598	331	929				
ПЭР/КА	220	435	476	327	803				
КА/ХХ/ПЭР	215	425	583	336	919				
4%Mo/ZSM-5(XX/KA)	200	380	528	166	694				
4%Mo/ZSM-5(ПЭР/КА)	195	425	426	178	604				
4%Mo/ZSM-5(KA/XX/ПЭР)	200	385	539	193	732				

### Кислотные характеристики синтезированных цеолитов *Table 2.* Acidic characteristics of synthesized zeolites

Примечание: Т<sub>I</sub>, Т<sub>II</sub> – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; С<sub>I</sub>, С<sub>II</sub> и С<sub> $\Sigma$ </sub> – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно

Note:  $T_I$ ,  $T_{II}$  – temperatures of the maxima of low- and high-temperature peaks on the thermodesorption curves;  $C_I$ ,  $C_{II}$  and  $C_{\Sigma}$  – concentrations of weak and strong acidic centers and their sum, respectively

### А.А. Степанов и др.

Было показано, что различия, выявленные в структурных и кислотных характеристиках синтезированных цеолитов с индивидуальными компонентами и ГЭР, оказывают влияние на их каталитические свойства.

Результаты каталитических испытаний в процессе неокислительной конверсии метана Мосодержащих цеолитов, полученных с ГЭР и индивидуальными компонентами, представлены на рис. 7.



Рис. 7. Результаты неокислительной конверсии метана на Мосодержащих цеолитных катализаторах, синтезированных с использованием различных структурообразующих добавок: 1 – 4%Mo/ZSM-5(XX-KA), 2 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР-КА), 3 – 4%Mo/ZSM-5 (КА-XX-ПЭР), 4 – 4%Mo/ZSM-5(КА), 5 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР)

Fig. 7. Results of non-oxidative conversion of methane on Mo-containing zeolite catalysts synthesized using various structure-forming additives: 1 – 4%Mo/ZSM-5(CC-CA), 2 – 4%Mo/ZSM-5(PER-CA), 3 – 4%Mo/ZSM-5(CA-CC-PER), 4 – 4%Mo/ZSM-5(CA),





Рис. 8. Изменение суммарного выхода этана и этилена со временем работы Мо-содержащих цеолитов с использованием различных структурообразующих добавок: 1 – 4%Mo/ZSM-5(XX-KA), 2 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР-КА), 3 – 4%Mo/ZSM-5 (КА-XX-ПЭР), 4 – 4%Mo/ZSM-5(КА), 5 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР)

Fig. 8. The change in the total yield of ethane and ethylene over the operating time of Mo-containing zeolites using various structure-forming additives: 1 – 4%Mo/ZSM-5(CC-CA), 2 – 4%Mo/ZSM-5(PER-CA), 3 – 4%Mo/ZSM-5(CA-CC-PER),

4 - 4% Mo/ZSM-5(CA), 5 - 4% Mo/ZSM-5(PER)

Наибольшая конверсия метана достигается за первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах (рис. 7). При этом наибольшее значение конверсии метана было показано на 4%Мо/КА/ХХ/ПЭР, конверсия составила 17%. Конверсия метана на катализаторе 4%Мо/КА в начале процесса была 13%, затем снизилась в 2 раза до 6,3% за 60 мин реакции. Несмотря на то, что в первые 20 мин конверсия метана на катализаторе 4%Мо/ПЭР/КА меньше, чем у катализаторов 4%Мо/КА/ХХ/ПЭР и 4%Мо/КА, и составляет 11%, его активность изменяется линейно по сравнению с другими катализаторами и за 100-180 мин реакции величина конверсии метана достигает максимума относительно всех других образцов катализаторов. Значения конверсии метана катализатора 4%Мо/ПЭР не превышали значений, полученных на других катализаторах на всем протяжении процесса, а катализатор 4%Мо/ХХ/КА проявил наименьшую каталитическую активность, конверсия метана на нем не превышала 6%.

Анализ газообразных продуктов реакции неокислительной конверсии метана показал, что наибольший суммарный выход газообразных продуктов реакции наблюдается на образце 4%Мо/КА и составляет 1,18% за 180 мин реакции. После 260 мин реакции наблюдается снижение выхода газообразных углеводородов на исследованных катализаторах, что связано с углеродными отложениями на Мо<sub>2</sub>С-центрах (рис. 8).



Рис. 9. Изменение выхода бензола со временем работы Мосодержащих цеолитов с использованием различных структурообразующих добавок: 1 – 4% Mo/ZSM-5(XX-KA),

2 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР-КА), 3 – 4%Mo/ZSM-5 (КА-ХХ-ПЭР), 4 – 4%Mo/ZSM-5(КА), 5 – 4%Mo/ZSM-5(ПЭР)

Fig. 9. The change in benzene yield over the operating time of Mo-containing zeolites using various structure-forming additives: 1 - 4% Mo/ZSM-5(CC-CA), 2 - 4% Mo/ZSM-5(PER-CA),

3 – 4%Mo/ZSM-5(CA-CC-PER), 4 – 4%Mo/ZSM-5(CA), 5 – 4%Mo/ZSM-5(PER)

В составе жидких продуктов реакции содержатся преимущественно бензол и нафталин, наибольший выход которых достигается в первые 20 мин реакции на всех исследованных катализаторах (рис. 9, рис. 10). Наибольший выход бензола и нафталина достигается на катализаторе 4%Mo/KA/XX/ПЭР и составляет 7,2% и 5,6% соответственно. Однако выход нафталина на этом катализаторе резко снижается в ходе реакции, и после 100 мин по концентрации нафталина в продуктах реакции его превосходит катализатор 4%Mo/ПЭР/КА.



Рис. 10. Изменение выхода нафталина со временем работы работы Мо-содержащих цеолитов с использованием различных структурообразующих добавок: 1 – 4% Mo/ZSM-5(XX-KA), 2 – 4% Mo/ZSM-5(ПЭР-КА), 3 – 4% Mo/ZSM-5 (КА-XX-ПЭР),

4 - 4% Mo/ZSM-5(II3) - KA), 5 - 4% Mo/ZSM-5(II3P) 4 - 4% Mo/ZSM-5(KA), 5 - 4% Mo/ZSM-5(II3P)

Fig. 10. The change in naphthalene yield over the operating time of Mo-containing zeolites using various structure-forming additives: 1 - 4% Mo/ZSM-5(CC-CA), 2 - 4% Mo/ZSM-5(PER-CA), 3 - 4% Mo/ZSM-5(CA-CC-PER), 4 - 4% Mo/ZSM-5(CA),

5 - 4% Mo/ZSM-5(PER)

Таким образом, в процессе превращения метана максимальная каталитическая активность и селективность характерны для образца 4%Мо/ КА/ХХ/ПЭР, немногим меньше эти показатели на катализаторе 4%Мо/КА, минимальная каталитическая активность – у образца 4%Мо/ХХ/КА.

## выводы

Проведено исследование физико-химических и каталитических свойств цеолитов, полученных с использованием в качестве структурообразующих добавок бинарных и тройных систем ГЭР и отдельных соединений, входящих в их состав: карбамида (КА), пентаэритрита (ПЭР) и хлорида холина (ХХ). Установлено, что структура цеолита

## ЛИТЕРАТУРА

- Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E. Advances in methane conversion processes. *Catal. Today.* 2017. V. 285. P. 147–158. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023.
- Kosinov N., Hensen E.J.M. Reactivity, Selectivity, and Stability of Zeolite-Based Catalysts for Methane Dehydroaromatization. *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2002565. DOI: 10.1002/adma.202002565.
- Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Будаев Ж.Б., Восмериков А.В., Герасимов Е.Ю., Ишкильдина А.Х. Влияние вторичной мезопористой структуры цеолита на свойства

ZSM-5 образовывалась при использовании в качестве темплата реакционной смеси, в составе которой присутствовал карбамид. Использование темплата XX и ГЭР, состоящего из ПЭР и XX, не привело к получению цеолита - продуктом кристаллизации был кварц при полном отсутствии фазы цеолита.

Показана зависимость текстурных и кислотных характеристик, размера и морфологии кристаллов цеолитов ZSM-5 от вида используемого темплата, проведена корреляция физико-химических свойств синтезированных цеолитных образцов с составом структурообразующей добавки.

На основе синтезированных цеолитов получены Мо-содержащие катализаторы для процесса неокислительной конверсии метана. Установлено, что наибольшую каталитическую активность в этом процессе проявил катализатор на основе цеолита, синтезированного с использованием трехкомпонентной системы КА/ХХ/ПЭР.

Полученные результаты показывают перспективность использования ГЭР в качестве структурообразующих добавок при синтезе цеолитных катализаторов и требуют дальнейших исследований в данном направлении.

### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

### ОТСУТСТВИЕ КОНФЛИКТА ИНТЕРЕСОВ

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

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

#### REFERENCES

- Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E. Advances in methane conversion processes. *Catal. Today.* 2017. V. 285. P. 147–158. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023.
- Kosinov N., Hensen E.J.M. Reactivity, Selectivity, and Stability of Zeolite-Based Catalysts for Methane Dehydroaromatization. *Adv. Mater.* 2020. V. 32. P. 2002565. DOI: 10.1002/adma.202002565.
- 3. 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

Мо/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.

- Galadima A., Muraza O. Advances in Catalyst Design for the Conversion of Methane to Aromatics: A Critical Review. *Catal. Sirv. Asia.* 2019. V. 23. P. 149–170. DOI: 10.1007/s10563-018-9262-5.
- 5. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/c3cs60259a.
- 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.
- 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.
- Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
- 9. Иванова И., Пономарева О., Андриако Е., Нестеренко Н. Инновации в области цеолитного катализа. Энергетическая политика. 2021. № 6. С. 68–79. DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_6160\_68.
- 10. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Пармон В.Н. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 3. С. 214–221. DOI: 10.7868/S0028242116030102. 10.
- 11. **Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И.** Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России. *Катализ в промышл.* 2021. Т. 21. № 5. С. 297–307. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-297-307.
- 12. Максимов А.Л. Нефтепереработка и нефтегазохимия: импортозамещение и обеспечение технологической независимости. *Вести. РАН.* 2022. Т. 92. № 10. С. 930–939. DOI: 10.31857/S0869587322100073.
- 13. Носков А.С. Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов. *Вестн. РАН.* 2022. Т. 92. № 10. С. 940–949. DOI: 10.31857/S0869587322100085.
- 14. Жданеев О.В., Коренев В.В., Рубцов А.С. О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор). *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 9. С. 1263–1274. DOI: 10.31857/S0044461820090029.
- Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U.V. Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacing compositions. *AIP Conf. Proc.* 2022. V. 2509. 020177. DOI: 10.1063/5.0084788.
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
- Marcus Y. Deep Eutectic Solvents. Springer Cham. 2019. 200 p. DOI: 10.1007/978-3-030-00608-2.
- 18. Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties

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.

- 4. Galadima A., Muraza O. Advances in Catalyst Design for the Conversion of Methane to Aromatics: A Critical Review. *Catal. Sirv. Asia.* 2019. V. 23. P. 149–170. DOI: 10.1007/s10563-018-9262-5.
- Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/c3cs60259a.
- 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.
- 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.
- Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 7. P. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6849j.
- Ivanova I., Ponomareva O., Andriako E., Nesterenko N. Innovations in the field of zeolite catalysis. *Energy policy*. 2021. N 6. P. 68-79. DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_6160\_68.
- Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with a hierarchical pore system. *Petrochemistry*. 2016. V. 56. N 3. P. 214-221. DOI: 10.7868/S0028242116030102. 10.
- Travkina O.S., Agliullin M.R., Kutepov B.I. The current state of industrial production and application of zeolite-containing adsorbents and catalysts in Russia. *Catalysis in industry*. 2021. V. 21. N 5. P. 297-307. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-297-307.
- Maksimov A.L. Oil refining and petrochemistry: import substitution and ensuring technological independence. *Vestn. RAN.* 2022. V. 92. N 10. P. 930-939. DOI: 10.31857/S0869587322100073.
- Noskov A.S. Scientific and technical level of research and prospects of import substitution in the field of industrial catalysts. *Vestn. RAN.* 2022. V. 92. N 10. P. 940-949. DOI: 10.31857/S0869587322100085.
- Zhdaneev O.V., Korenev V.V., Rubtsov A.S. On priority areas and development of oil refining technologies in Russia (review). *Journal of Adj. chemistry*. 2020. V. 93. N 9. P. 1263-1274. DOI: 10.31857/S0044461820090029.
- Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U.V. Deep eutectic solvents as a basis for chemical oil-displacingcompositions. *AIP Conf. Proc.* 2022. V. 2509. 020177. DOI: 10.1063/5.0084788.
- Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
- 17. **Marcus Y.** Deep Eutectic Solvents. Springer Cham. 2019. 200 p. DOI: 10.1007/978-3-030-00608-2.
- Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green Energy Environ.* 2020. V. 5. P. 8–21. DOI: 10.1016/j.gee.2019.03.002.

and applications. *Green Energy Environ*. 2020. V. 5. P. 8–21. DOI: 10.1016/j.gee.2019.03.002.

- Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополов А.И. Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии. *Усп. биолог. химии.* 2023. Т. 63. С. 301–348. DOI: 10.1134/S0006297923140092.
- Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Синтез, кислотные и каталитические свойства высококремнеземных цеолитов типа ZSM-5. Нефтепереработка и нефтехимия. Науч.-техн. достижения и передовой опыт. 2005. № 10. С. 32–35.
- Hidalgo C.V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. *J. Catal.* 1984. V. 85. N 2. P. 362–369. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90225-2.
- 22. Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phasein ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. J. Chem. Technol. Biotechnol. 1989. V. 44. N 2. P. 147–154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
- Xu Y., Liu S., X. Guo., Wang L., Xie M. Methane activation without oxidant over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.* 1994. V. 30. N 1–4. P. 135–149. DOI: 10.1007/BF00813680.
- Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qui J., Wang N. Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using 27Al and 29 Si MAS NMR. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 120. N 1–3. P. 257–265. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00427-X.

- Morozova O.V., Vasilyeva I.S., Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Yaropolov A.I. Deep eutectic solvents in biotechnology. Usp. biologist. hi-mii. 2023. V. 63. P. 301-348. DOI: 10.1134/S0006297923140092.
- Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Synthesis, acidic and catalytic properties of high-silica zeolites of the ZSM-5 type. Oil refining and petrochemistry. *Scientific and technical achievements and best practices*. 2005. N 10. P. 32-35.
- Hidalgo C.V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y. Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. *J. Catal.* 1984. V. 85. N 2. P. 362–369. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90225-2.
- 22. Shukla D.B., Pandya V.P. Estimation of crystalline phasein ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. J. *Chem. Technol. Biotechnol.* 1989. V. 44. N 2. P. 147–154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
- Xu Y., Liu S., X. Guo., Wang L., Xie M. Methane activation without oxidant over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.* 1994. V. 30. N 1–4. P. 135–149. DOI: 10.1007/BF00813680.
- Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qui J., Wang N. Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using 27Al and 29 Si MAS NMR. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 120. N 1–3. P. 257–265. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00427-X.

Поступила в редакцию 02.12.2024 Принята к опубликованию 26.02.2025

Received 02.12.2024 Accepted 26.02.2025