

УДК 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

## ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ГРАНУЛИРОВАННЫХ Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ

Степанов Андрей Александрович<sup>1</sup>,  
stepanov153@yandex.ru

Корибицына Людмила Леонидовна<sup>1</sup>,  
kll@ipc.tsc.ru

Восмерилов Александр Владимирович<sup>1</sup>,  
pika@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН,  
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью рационального использования природных углеводородных газов, основным компонентом которых является метан и которые в настоящее время в большом количестве сжигаются в факельных установках нефтепромыслов. Наиболее перспективным процессом, позволяющим получать из них ценные химические продукты, является неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов. Наибольшую активность в этом процессе проявляют Mo/ZSM-5 катализаторы, которые получают как методом пропитки, так и твердофазным синтезом. Разработка научных основ приготовления Mo/ZSM-5 катализаторов с использованием связующего вещества различной природы имеет большое значение для промышленного внедрения технологии переработки газообразных углеводородов.

**Цель работы:** исследование влияния концентрации и способа введения связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализатора в процессе неокислительной конверсии метана.

**Методы исследования:** ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>), газовая хроматография.

**Результаты.** Методом твердофазного синтеза получен Mo-содержащий катализатор на основе цеолита структурного типа ZSM-5 и наноразмерного порошка молибдена. Проведено исследование влияния связующего вещества на физико-химические свойства и активность Mo/ZSM-5 катализатора в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Установлено, что добавка связующего вещества к катализатору Mo/ZSM-5 приводит к изменению его текстурных и кислотных характеристик. Показано, что активность Mo-содержащего цеолита в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды определяется концентрацией связующего вещества в катализаторе и не зависит от способа его введения.

### Ключевые слова:

Неокислительная конверсия метана, цеолит, метан, нанопорошок молибдена, связующее вещество, активность, ароматические углеводороды.

Процессы химической переработки природного и попутного нефтяного газов позволяют снизить количество сжигаемых углеводородных газов в факельных установках и соответственно уменьшить количество вредных выбросов в окружающую атмосферу. Природные углеводородные газы являются важнейшим потенциальным источником для получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза. В этой связи разработка одностадийного каталитического процесса превращения метана, основного компонента природного и попутного газов, в ароматические соединения имеет большое значение для решения проблемы их рационального использования, а также защиты окружающей среды. Наиболее эффективным катализатором неокислительной конверсии метана является цеолит структурного типа ZSM-5, модифицированный переходными металлами [1–3]. В настоящее время наиболее изучены Mo-содержащие цеолитные системы, проявляющие достаточно высокую активность и стабильность в данном процессе [3–7]. Известно, что катализаторы нефте- и газопереработки могут содержать в своем составе до 20 % мас. высококремнеземного цеолита, равно-

мерно распределенного в каталитической системе. В качестве связующего вещества для катализаторов используются аморфный силикат, гидраргиллит, оксиды и гидроксиды алюминия, псевдобемит. Разработка научных основ приготовления Mo/ZSM-5 катализаторов с использованием связующего вещества различной природы имеет большое значение для промышленного внедрения технологии переработки газообразных углеводородов. Добавление связующего вещества к катализаторам нефтепереработки позволяет не только повысить их механическую прочность, но и улучшить активность, селективность и стабильность в исследуемых процессах [8–11].

В работе приведены результаты исследования влияния концентрации и способа введения связующего вещества на физико-химические и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализатора дегидроароматизации метана (ДГАМ).

### Экспериментальная часть

Катализатор Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения порошкообразного цеолита с мольным от-

ношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$  в Н-форме (Н-ZSM-5) и наноразмерного порошка (НПП) Мо в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученную смесь прокаливали при температуре  $540^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Содержание нанопорошка Мо в цеолите составляло 4,0 % мас. В качестве связующей добавки использовали псевдобемит (ПБ,  $\text{AlOOH}$ ) производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (ООО «ИСХЗК»), имеющий следующие характеристики: содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,05 %, ППП (потери при прокаливании) – 30,21 %, размеры кристаллов – 40–50 нм. Катализаторы со связующей добавкой получали двумя способами. В первом случае ПБ добавляли к уже приготовленному катализатору 4,0 % Мо/ZSM-5 (способ 1), а во втором случае нанопорошок Мо, цеолит Н-ZSM-5 и псевдобемит смешивали одновременно (способ 2). К полученным смесям сухих порошков катализаторов после их тщательного перемешивания добавляли водный раствор азотной кислоты из расчета 0,2–0,5 г на 10 г цеолита (метод пептизации). Содержание связующего вещества в готовых катализаторах (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) составляло 10, 20 и 30 % мас. Кроме того, был приготовлен Мо/ZSM-5 катализатор со связующим веществом (20 % мас.) без использования пластификатора. Образцы катализаторов формовали через фильеру из фторопласта с диаметром 2 мм. Экструдаты сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, затем при  $100^\circ\text{C}$  (8 ч) и прокаливали при  $540^\circ\text{C}$  (8 ч). Катализаторы имели форму гранул диаметром 2 мм и длиной 4 мм.

Качество полученных образцов контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области  $2000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ . Кислотные свойства катализаторов определяли методом температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить количество и распределение кислотных центров по силе. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Удельную поверхность катализаторов измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «СОРБОМЕТР-М» (производитель ЗАО «КАТАКОН», Россия). Расчет удельной поверхности образцов проводили с использованием многоточечного метода БЭТ. Объем и размер пор определяли с использованием модели ВЖН (Barett-Joyner-Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении  $P/P_0=0,99$ . Ошибка определения удельной поверхности составляла 5 % отн.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99,9 об. %) проводили на лабораторной установке проточного типа с использованием кварцевого реактора при температуре  $750^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи исходного сырья  $1000\text{ ч}^{-1}$  и атмосферном давлении. Продукты реак-

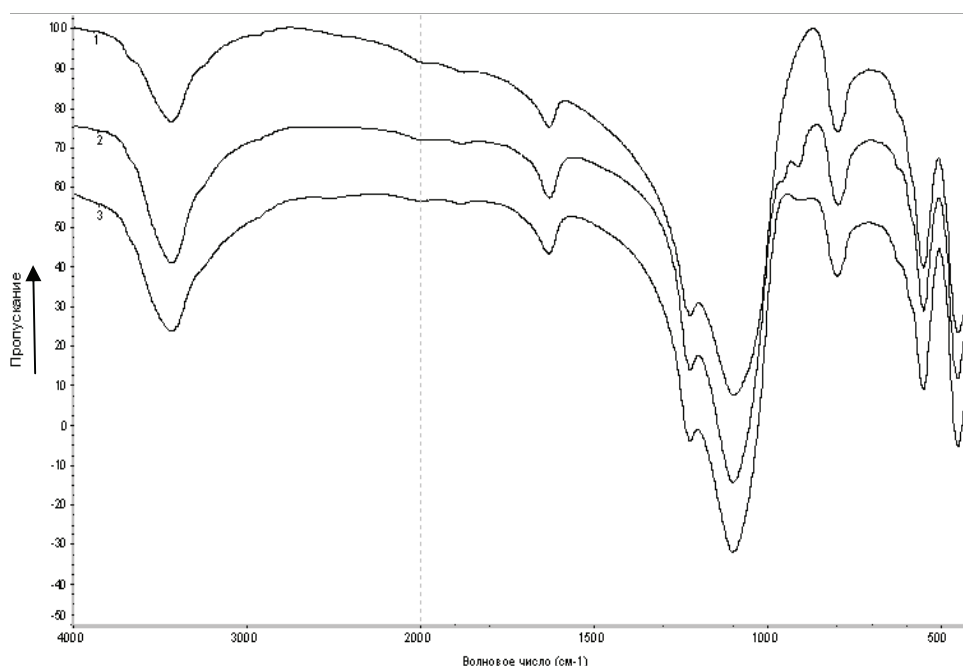
ции анализировали методом газовой хроматографии. Методика испытания катализаторов в процессе дегидроароматизации метана подробно описана в работе [12].

### Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры цеолитсодержащих катализаторов, из которых видно, что все образцы имеют полосу поглощения в области  $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{Al}_2\text{O}_3]$  каркаса. Наличие данной полосы и полосы в области  $450\text{ см}^{-1}$  позволяет отнести образцы к цеолитам структурного типа ZSM-5. Присутствие полосы поглощения в области  $900\text{ см}^{-1}$ , соответствующей  $\text{MoO}_3$ , и полос поглощения в области 450 и  $550\text{ см}^{-1}$  для катализатора, содержащего 20 % ПБ, свидетельствует о сохранении кристаллической структуры Мо-содержащего цеолита в процессе его формования и прокаливания.

Кристалличность образцов определяли по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и  $450\text{ см}^{-1}$  [13]. Синтезированный цеолит в Na-форме имеет степень кристалличности, равную 100 %. После его прокаливания при  $540^\circ\text{C}$  для удаления органических включений структурообразователя (гексаметилендиамина) кристалличность снижается до 83 %. Последующее декатионирование и прокаливание цеолита для получения активной Н-формы приводят к снижению кристалличности до 80 %. Это связано с тем, что в процессе температурных обработок, необходимых для удаления темплат и перевода цеолита в Н-форму, происходит частичное разрушение его кристаллической структуры с образованием некоторого количества аморфной фазы. Кристалличность цеолита, модифицированного молибденом, после прокаливания уменьшилась до 77 %, что связано с разрушением его кристаллической структуры в результате образования фазы молибдата алюминия  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  [14]. Добавка связующего вещества к готовому образцу Мо/ZSM-5 также приводит к изменению его степени кристалличности, при этом количество введенного связующего на неё не влияет. Так, все Мо-содержащие цеолитные катализаторы со связующим веществом имеют степень кристалличности, равную 72 %.

Результаты исследования влияния количества связующего вещества и способа его введения на структурные и прочностные характеристики Мо/ZSM-5 катализатора представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что все образцы обладают высокой удельной поверхностью, которая увеличивается с ростом содержания связующего вещества в катализаторе. Использование пептизатора не приводит к существенным изменениям удельной поверхности катализатора, содержащего одинаковое количество связующего вещества (20 % ПБ). Катализатор, полученный при одновременном смешении цеолита, нанопорошка Мо и связующего вещества, имеет более высокую



**Рис. 1.** ИК-спектры катализаторов: H-ZSM-5 (1); 4,0 % Mo/ZSM-5 (2); 4,0 % Mo/ZSM-5/20 % ПБ (3)

**Fig. 1.** IR spectra of catalysts: H-ZSM-5 (1); 4,0 % Mo/ZSM-5 (2); 4,0 % Mo/ZSM-5/20 % PB (3)

удельную поверхность по сравнению с катализатором, полученным при добавлении связующего вещества к цеолиту, модифицированному молибденом. Эти различия связаны с распределением Mo на поверхности катализатора и образованием активных центров в процессе прокаливания гранул катализатора. При введении псевдобемита в цеолит наблюдается увеличение суммарного объема пор, который незначительно зависит от способа приготовления.

Испытания образцов, полученных по способу 1, на механическую прочность показали, что увеличение количества связующего вещества в катализаторе от 10 до 30 % приводит к повышению его механической прочности. Для сравнения была исследована прочность гранул катализатора, содержащего 20 % связующего вещества, но приготовленного без пептизатора. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что этот образец характеризуется существенно меньшей механической прочностью по сравнению с катализатором, полученным с пептизатором. В обоих случаях катализаторы готовили с использованием псевдобемита ( $\text{AlOOH}$ ), который в процессе прокаливания гранул переходит в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Метод пептизации улучшает прочностные характеристики катализаторов. Его сущность заключается в том, что при добавлении небольшого количества азотной кислоты к гидроксиду алюминия образуются растворимые основные соли, способные формировать тиксотропные системы [15]. После формования соли остаются в катализаторной массе и разлагаются до оксида алюминия при прокаливании. Считается, что именно соли алюминия образуют коагуляционные связи между ча-

стицами катализатора, которые и обуславливают прочность гранул сформованного катализатора [16, 17].

**Таблица 1.** Текстурные характеристики и механическая прочность Mo/ZSM-5 катализатора с различным содержанием псевдобемита

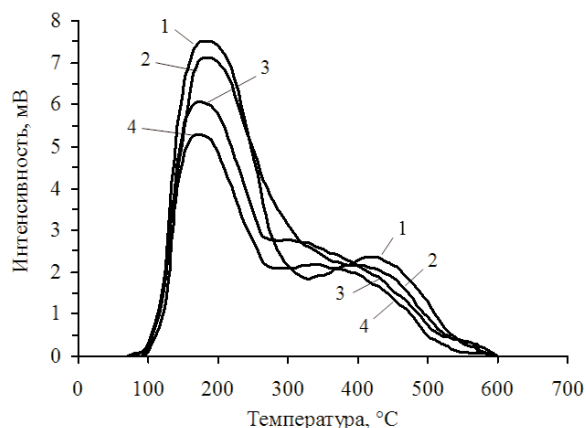
**Table 1.** Texture characteristics and mechanical strength of the Mo/ZSM-5 catalyst with different pseudo-boehmite (PB) content

Катализатор Catalyst	Удельная поверхность, м²/г Specific surface, m²/g	Суммарный объем пор, см³/г Pore volume, cm³/g	Прочность, кгс/см² Strength, kgs/cm²
Mo/ZSM-5	315	0,118	–
Mo/ZSM-5/10 % ПБ Mo/ZSM-5/10 % PB	325	0,146	5,4
Mo/ZSM-5/20 % ПБ Mo/ZSM-5/20 % PB	337	0,153	28,2
Mo/ZSM-5/30 % ПБ Mo/ZSM-5/30 % PB	361	0,167	32,2
Mo/ZSM-5/20 % ПБ* Mo/ZSM-5/20 % PB*	350	0,168	–
Mo/ZSM-5/20 % ПБ** Mo/ZSM-5/20 % PB**	335	0,162	4,7
ПБ прокаленный ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) PB calcined ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )	364	0,157	–

\*Катализатор приготовлен при одновременном смешении HZSM-5, НПП Мо и ПБ; \*\*Катализатор приготовлен без использования пептизатора.

\* The catalyst is prepared by simultaneous mixing of HZSM-5, NSP Mo and PB; \*\*The catalyst is prepared without peptizer.

Результаты исследований кислотных свойств исходного и модифицированного цеолитов и образцов Mo/ZSM-5, содержащих различное количество связующего вещества, представлены на рис. 2.



**Рис. 2.** ТД-спектры катализаторов: H-ZSM-5 (1); 4,0 % Mo/ZSM-5 (2); 4,0 % Mo/ZSM-5/10 % ПБ (3); 4,0 % Mo/ZSM-5/30 % ПБ (4)

**Fig. 2.** TD spectra of catalysts: H-ZSM-5 (1); 4,0 % Mo/ZSM-5 (2); 4,0 % Mo/ZSM-5/10 % PB (3); 4,0 % Mo/ZSM-5/30 % PB (4)

На термодесорбционных кривых видно, что исходный цеолит H-ZSM-5 имеет два пика с четко выраженными максимумами. Согласно литературным данным [18, 19], высокотемпературный пик относится к бренстедовским кислотным центрам. Добавление нанопорошка молибдена к цеолиту приводит к снижению его бренстедовской кислотности, что связано с миграцией Mo в каналы цеолита и его взаимодействием с бренстедовскими кислотными центрами на стадии прокаливания катализатора при приготовлении [5]. Увеличение количества связующего вещества в катализаторе приводит к снижению концентрации низко- и высокотемпературных кислотных центров. Это обусловлено тем, что исходный образец  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> содержит меньшее количество как слабых, так и сильных кислотных центров по сравнению с высококремнеземным цеолитом. Кроме того, известно, что в процессе прокаливания катализатора, содержащего цеолит и связующее вещество, происходит образование новых химических связей оксида алюминия с цеолитом, что приводит к изменению кислотных характеристик катализатора [20].

В табл. 2 представлены кислотные характеристики исходного цеолита и образцов Mo/ZSM-5, содержащих 20 % связующего вещества, полученных различными способами.

Результаты исследования кислотных характеристик катализаторов, содержащих одинаковое количество связующего вещества, но полученных различными способами, показали, что наименьшая концентрация кислотных центров наблюдается у образца, полученного без использования пептизатора. Это объясняется тем, что в отсутствии азотной кислоты, используемой в качестве пептизатора, не

происходит образование растворимых основных солей и формирование новых кислотных центров. Катализатор, полученный при одновременном смешении цеолита, нанопорошка Mo и псевдобемита, содержит несколько меньшее количество кислотных центров, чем образец, приготовленный по способу 1 с тем же количеством связующего вещества. Это связано с распределением нанопорошка Mo по всему объему полученной смеси цеолита и псевдобемита и с формированием активной фазы Mo в процессе прокаливания катализатора.

**Таблица 2.** Кислотные характеристики катализаторов

**Table 2.** Acidic characteristics of catalysts

Образец Sample	Т <sub>макс.</sub> , °C T <sub>макс.</sub> , °C		Концентрация, мкмоль/г Concentration, mkmmole/g		
	T <sub>I</sub>	T <sub>H</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>H</sub>	C <sub>Σ</sub>
HZSM-5	190	425	732	266	998
Mo/ZSM-5/20 % ПБ Mo/ZSM-5/20 % PB	180	370	561	210	771
Mo/ZSM-5/20 % ПБ* Mo/ZSM-5/20 % PB*			539	203	742
Mo/ZSM-5/20 % ПБ** Mo/ZSM-5/20 % PB**			463	197	660

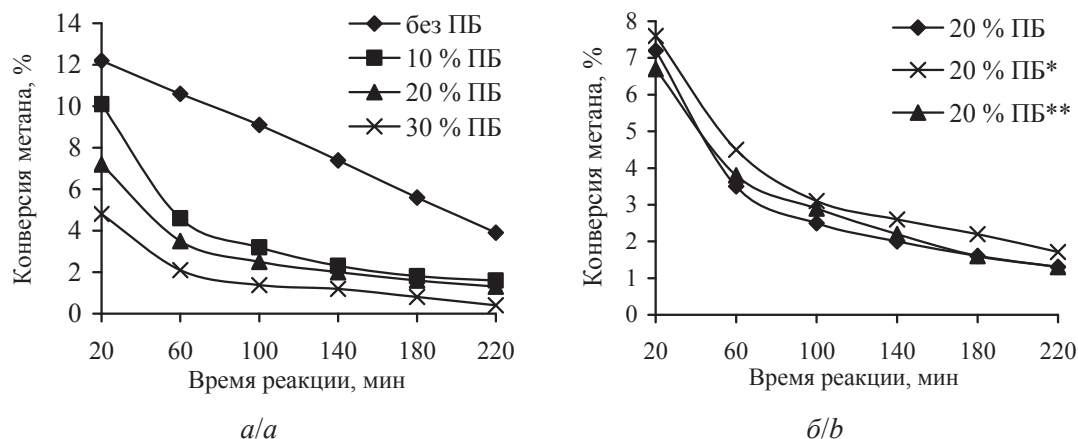
Примечание: T<sub>I</sub>, T<sub>H</sub> – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C<sub>I</sub>, C<sub>H</sub> и C<sub>Σ</sub> – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно; \*Катализатор приготовлен при одновременном смешении HZSM-5, НРП Мо и ПБ; \*\*Катализатор приготовлен без использования пептизатора.

Note: T<sub>I</sub>, T<sub>H</sub> are the temperatures of maximums of low- and high-temperature peaks on thermal desorption curves; C<sub>I</sub>, C<sub>H</sub> and C<sub>Σ</sub> are the concentrations of weak and strong acid sites and their sum respectively; \*The catalyst is prepared by simultaneous mixing of HZSM-5, NSP Mo and PB; \*\*The catalyst is prepared without peptizer.

Результаты исследований по влиянию количества связующего вещества и способа его введения на активность катализатора 4,0 % Mo/ZSM-5 в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 3. Из представленных на рис. 3, а данных видно, что катализатор, не содержащий связующей добавки, проявляет наиболее высокую активность в исследуемом процессе. С увеличением количества связующего вещества в катализаторе его активность заметно падает. Так, конверсия метана на катализаторе без связующего вещества в первые 20 мин работы составляет 12,2 %, а на катализаторах содержащих 10, 20 и 30 % добавки конверсия метана за это же время реакции составляет 10,1; 7,2 и 4,8 % соответственно. По мере протекания процесса активность катализаторов со связующим веществом падает медленнее, чем для катализатора без добавки ПБ. Так, конверсия метана на катализаторе, содержащем 30 % связующего вещества, за время работы с 60 до 220 мин снизилась на 1,7 %, тогда на катализаторе без связующего вещества она уменьшилась за это же время реакции на 6,7 %, т. е. почти в 4 раза больше.

Применение пептизатора для приготовления гранулированного катализатора значительно повышает его прочностные характеристики (табл. 1),





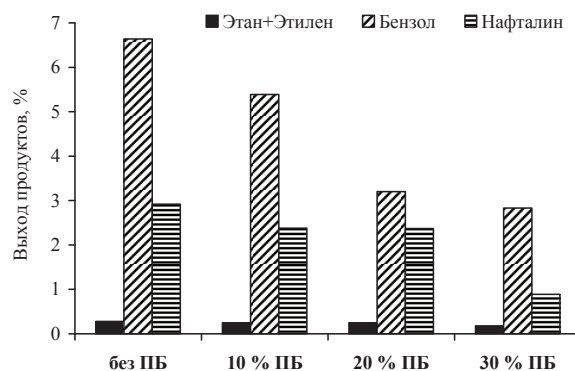
**Рис. 3.** Изменение конверсии метана со временем работы катализатора 4,0 % Mo/ZSM-5 в зависимости от количества (а) и способа введения (б) связующего вещества

**Fig. 3.** Changes in methane conversion with operating time of 4,0 % Mo/ZSM-5 catalyst, v/s the amount (a) and method of introduction (b) of the binder

однако не оказывает существенного влияния на каталитическую активность (рис. 3, б). Так, степень превращения метана на катализаторах, содержащих 20 % ПБ и приготовленных как с использованием азотной кислоты в качестве пептизатора, так и без нее, характеризуется близкими значениями. Однако способ приготовления исходной смеси, используемой для получения гранулированного катализатора, оказывает влияние на его активность в процессе конверсии метана. Отмечается повышение активности гранулированного катализатора, содержащего 20 % связующего вещества, приготовленного путем одновременного смешения цеолита, НРП Мо и ПБ (способ 2) и последующей пептизации полученной смеси водным раствором азотной кислоты. При этом наблюдается повышение не только степени превращения метана на соответствующем катализаторе, но и продолжительности его стабильной работы.

Анализ состава продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах показал, что они представлены преимущественно этаном, этиленом, бензолом и нафталином. Наибольшее количество этих продуктов образуется в первые 20 мин работы катализаторов (рис. 4). Суммарный выход этана и этилена, образующихся в процессе превращения метана на всех исследуемых катализаторах, имеет близкое значение, изменяясь в пределах 0,2–0,3 %. Основными жидкими продуктами превращения метана являются бензол и нафталин. Максимальный выход бензола отмечается на катализаторе без связующего вещества и составляет 6,6 % (рис. 4). Добавка к образцу Mo/ZSM-5 псевдобемита приводит к снижению выхода как бензола, так и нафталина, что связано с разбавлением активного компонента катализатора. Так, выход бензола уменьшается с 6,6 до 2,8 % при увеличении концентрации связующего вещества в катализаторе от 10 до 30 %. Максимальный выход нафталина также наблюдается на катализаторе Mo/ZSM-5 без связующего вещества и составляет

2,9 %. При добавлении связующего вещества к Мо-содержащему цеолиту происходит снижение образования нафталина и наиболее существенно при введении 30 % ПБ.



**Рис. 4.** Выход продуктов превращения метана после 20 минут работы катализатора 4,0 % Mo/ZSM-5, содержащего различное количество связующего вещества

**Fig. 4.** Yield of the methane conversion products after 20 minutes of operation of the 4,0 % Mo/ZSM-5 catalyst, containing different amounts of binder

### Закключение

Проведенные исследования показали, что природа связующего вещества и способ его введения оказывают влияние на текстурные характеристики гранулированных катализаторов. Увеличение количества псевдобемита привело к росту удельной поверхности катализатора и уменьшению его кислотности. С ростом содержания связующего вещества в катализаторе повышается механическая прочность гранулированных образцов, при этом наблюдается снижение их каталитической активности в процессе превращения метана в ароматические углеводороды. Установлено, что способ введения связующей добавки не оказывает существенного влияния на активность сформированных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HfMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts // *Appl. Catal. A: General.* – 2003. – V. 252. – № 2. – P. 315–329.
2. Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology / S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao // *J. Energy Chem.* – 2013. – V. 22. – № 1. – P. 1–20.
3. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – V. 43. – P. 792–803.
4. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: a review / S. Majhi, P. Mohanty, H. Wang, K.K. Pant // *J. Energy Chem.* – 2013. – V. 22. – P. 543–554.
5. Металлцеолитные катализаторы дегидроароматизации метана / Н.А. Мамонов, Е.В. Фадеева, Д.А. Григорьев, М.Н. Михайлов, Л.М. Кустов, С.А. Алхимов // *Успехи химии.* – 2013. – Т. 82. – № 6. – С. 567–585.
6. Catalytic chemistry for Methane Dehydroaromatization (MDA) on a bifunctional Mo/HZSM-5 catalyst in a packed bed / C. Karakaya, S.H. Morejudo, H. Zhu, R.J. Kee // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – V. 55. – P. 9895–9906.
7. Methane dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or bifunctional catalysis? / N. Kosinov, F.J.A.G. Coumans, E.A. Uslamin, A.S.G. Wijkema, B. Mezari, E.J.M. Hensen // *ACS Catal.* – 2017. – V. 7. – № 1. – P. 520–529.
8. Влияние типа связующего и модифицирующих добавок в цеолитсодержащих катализаторах на их активность / И.В. Квасова, В.Б. Мельников, С.В. Мещеряков, Т.В. Сорокина // *Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.* – 1999. – № 1. – С. 103–109.
9. Ширязданов Р.Р., Николаев Е.А., Рахимов М.Н. Влияние типа связующего на избирательность и стабильность цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2010. – № 8. – С. 14–16.
10. Курмаев С.А., Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю. Влияние содержания связующего на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов в превращении углеводородов C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2007. – № 11. – С. 30–32.
11. Исследование свойств формовочных масс на основе смеси гидроксидов алюминия, предназначенных для экструзии / В.Ю. Кругляков, Л.А. Исупова, А.В. Глазырин, В.В. Данилевич, И.В. Харина // *Катализ в промышленности.* – 2016. – Т. 16. – № 1. – С. 6–12.
12. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана / А.В. Восмеригов, Г.В. Ечевский, Л.Л. Коробицына, Я.Е. Барбашин, Н.В. Арбузова, Е.Г. Коде-нев, С.П. Журавков // *Кинетика и катализ.* – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 769–772.
13. Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* – 1989. – V. 44. – P. 147–154.
14. Methane dehydroaromatization and aromatization in the absent of oxygen on MoHZSM-5: a study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR / W. Liu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, J. Qiu, N. Yang // *J. Mol. Catal. A:Chem.* – 1997. – V. 120. – P. 257–265.
15. Исмагилов З.Р., Шкрабина Р.А., Корябкина Н.А. Аллюмооксидные носители: производство, свойства и применение в каталитических процессах защиты окружающей среды // *Аналитический обзор, Сер. «Экология».* – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН, 1988. – С. 81.
16. Исследование процесса формирования титансодержащего цеолита / С.М. Данов, А.В. Сулимов, А.А. Овчаров, А.В. Овчарова // *Катализ в промышленности.* – 2013. – № 1. – С. 51–60.
17. Кругляков В.Ю., Куликовская Н.А., Исупова Л.А. Реологические свойства катализаторных паст блочного катализатора ИК-42-1 в зависимости от условий приготовления // *Катализ в промышленности.* – 2008. – № 5. – С. 41–49.
18. Remarkable improvement on the methane aromatization reaction: a highly selective and coking-resistant catalyst / D. Ma, Y. Lu, L.L. Su, Z.S. Xu, Z.J. Tian, Y.D. Xu, L.W. Lin, X.H. Bao // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 8524–8530.
19. Study of W/HZSM-5-based catalysts for dehydroaromatization of CH<sub>4</sub> in absence of O<sub>2</sub>. Action of promoters Zn and Li / Z.-T. Xiong, H.-B. Zhang, G.-D. Lin, J.-L. Zeng // *Catal. Lett.* – 2001. – V. 74. – № 3–4. – P. 233–239.
20. Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesia E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2000. – V. 35–36. – P. 495–509.

Поступила 18.08.2017 г.

## Информация об авторах

**Степанов А.А.**, аспирант лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

**Коробицына Л.Л.**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН.

**Восмеригов А.В.**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов, директор Института химии нефти СО РАН.

UDC 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

## INVESTIGATION OF NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION OVER GRANULATED Mo/ZSM-5 CATALYSTS

Andrey A. Stepanov<sup>1</sup>,  
stepanov153@yandex.ru

Lyudmila L. Korobitsyna<sup>1</sup>,  
kll@ipc.tsc.ru

Alexander V. Vosmerikov<sup>1</sup>,  
pika@ipc.tsc.ru

<sup>1</sup> Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,  
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of the investigation is caused by the need for rational use of natural hydrocarbon gases, containing methane as the main component. Currently, plenty of these gases are burned in flares at oil production sites, that does great damage to the environment in the oil-producing regions of our country. The most promising process that allows obtaining valuable chemical products is the non-oxidative methane conversion into aromatic hydrocarbons over zeolite catalysts modified with transition metal ions. The Mo/ZSM-5 catalysts have high activity in this process. These catalysts are obtained both by impregnation and solid-phase synthesis. Development of the method of preparation of Mo/ZSM-5 catalysts using binder is of great importance for the industrial technology of processing gaseous hydrocarbons.

**The aim** of the work is to study the effect of concentration and method of introducing a binder on physicochemical and catalytic properties of the Mo/ZSM-5 catalyst in non-oxidative methane conversion.

**Methods of investigation:** IR spectroscopy, low-temperature adsorption of nitrogen, temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>), gas chromatography.

**Results.** The Mo-containing catalyst based on ZSM-5 zeolite and nanosized molybdenum powder was prepared via solid-phase synthesis. The authors have studied the effect of a binder on physicochemical properties and activity of the Mo/ZSM-5 catalyst in non-oxidative conversion of methane into aromatic hydrocarbons. It was ascertained that the addition of a binder to the Mo/ZSM-5 catalyst results in a change in its texture and acid characteristics. It is shown that the activity of the Mo-containing zeolite during the non-oxidative conversion of methane into aromatic hydrocarbons is determined by the concentration of the binder in the catalyst and does not depend on the method of its introduction.

### Key words:

Non-oxidative methane conversion, zeolite, methane, molybdenum nanopowder, binder, activity, aromatic hydrocarbons.

### REFERENCES

- Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HfMCM-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 2003, vol. 252, no. 2, pp. 315–329.
- 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, vol. 22, no. 1, pp. 1–20.
- Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, vol. 43, pp. 792–803.
- Majhi S., Mohanty P., Wang H., Pant K.K. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *J. Energy Chem.*, 2013, vol. 22, no. 1, pp. 543–554.
- Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A., Mikhailov M.N., Kustov L.M., Alkhimov S.A. Metalzeolite catalysts for dehydroaromatization of methane. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 6, pp. 567–585. In Rus.
- 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. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, vol. 55, pp. 9895–9906.
- 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, vol. 7, no. 1, pp. 520–529.
- Kvasova I.V., Melnikov V.B., Meshcheryakov S.V., Sorokina T.V. Vliyaniye tipa svyazuyushchego i modifitsiruyushchikh dobavok v tseolitsoderzhashchikh katalizatorakh na ikh aktivnost [Effect of the binder type and modifying additives in zeolite-containing catalysts on their activity]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedy. Neft i gas*, 1999, no. 1, pp. 103–109.
- Shiriyazdanov R.R., Nikolaev E.A., Rakhimov M.N. Influence of binder type on selectivity and stability of zeolite-contained catalyst of alkylation of isobutene by butane-butylene fraction. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2010, no. 8, pp. 14–16. In Rus.
- Kurmaev S.A., Akhmetov A.F., Belousova O.Yu. Influence of resin on catalytic properties of zeolitic catalysis in transformation of C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub>. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2007, no. 11, pp. 30–32. In Rus.
- Kruglyakov V.Yu., Isupova L.A., Glazyrin A.V., Danilevich V.V., Kharina I.V. Properties of extrudable moulding compositions based on a mixture aluminum hydroxides. *Catalysis in Industry*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 6–12. In Rus.
- Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Barabashin Ya.E., Arbuzova N.V., Echevskii G.V., Kodenev E.G., Zhuravkov S.P. Deactivation of molybdenum-containing zeolites in the course of non-oxidative methane conversion. *Kinetics and Catal.*, 2005, vol. 46, no. 5, pp. 769–772. In Rus.
- Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1989, vol. 44, pp. 147–154.
- Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qiu J., Yang N. Methane dehydroaromatization and aromatization in the absent of oxygen on MoHZSM-5: a study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si MAS NMR. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1997, vol. 120, pp. 257–265.

15. Ismagilov Z.R., Shkrabina R.A., Koryabkina N.A. Alyumooksidnye nositeli: proizvodstvo, svoystva i primeneniye v kataliticheskikh protsessakh zashchity okruzhayushchey sredy [Aluminum-oxide carriers: production, properties and application in catalytic processes in protecting the environment]. *Analiticheskiy obzor, Seriya «Ekologiya»* [Review. Series «Ecology»]. Novosibirsk, GPNTB SO RAN Publ., 1988. p. 81.
16. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Ovcharova A.V. Researching of the process of a titanium-containing zeolite forming. *Catalysis in Industry*, 2013, no. 1, pp. 51–60. In Rus.
17. Kruglyakov V.Yu., Kulikovskaya N.A., Isupova L.A. Rheological properties of catalyst pastes of block catalyst IK 42–1 depending on preparation conditions. *Catalysis in Industry*, 2008, no. 5, pp. 41–49. In Rus.
18. Ma D., Lu Y., Su L.L., Xu Z.S., Tian Z.J., Xu Y.D., Lin L.W., Bao X.H. Remarkable improvement on the methane aromatization reaction: A highly selective and coking-resistant catalyst. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol. 106, pp. 8524–8530.
19. Xiong Z.-T., Zhang H.-B., Lin G.-D., Zeng J.-L. Study of W/HZSM-5-based catalysts for dehydroaromatization of CH<sub>4</sub> in absence of O<sub>2</sub>. Action of promoters Zn and Li. *Catal. Lett.*, 2001, vol. 74, no. 3–4, pp. 233–239.
20. Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesia E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2000, vol. 35–36, pp. 495–509.

Received: 18 August 2017.

#### Information about the authors

**Andrey A. Stepanov**, postgraduate, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Lyudmila L. Korobitsyna**, Cand. Sc., associate professor, senior researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

**Alexander V. Vosmerikov**, Dr. Sc., professor, head of the laboratory, director, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.