

УДК 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

## МО-СОДЕРЖАЩИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ ЦЕОЛИТЫ ZSM-5 РАЗЛИЧНОЙ КИСЛОТНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Степанов Андрей Александрович<sup>1</sup>,  
stepanov@ipc.tsc.ru

Коробицына Людмила Леонидовна<sup>1</sup>,  
kl@ipc.tsc.ru

Ишкильдина Алина Хайдаровна<sup>2</sup>,  
miss.ishckildina@ya.ru

Травкина Ольга Сергеевна<sup>2</sup>,  
simchanka@mail.ru

Куватова Резеда Загитовна<sup>2</sup>,  
kuvatova2010@mail.ru

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

Кутепов Борис Иванович<sup>2</sup>,  
kutepoff@inbox.ru

<sup>1</sup> Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,  
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа – обособленное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,  
Россия, 450075, г. Уфа, пр. Октября, 141.

**Актуальность** проведенного исследования связана с получением активных и селективных катализаторов для процессов переработки природного и нефтяного попутного газов, основным компонентом которых является метан, в ценные химические продукты. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитсодержащих катализаторах, модифицированных металлами.

**Цель:** сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды Мо-содержащих катализаторов на основе гранулированных цеолитов ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой до и после деалюминирования водным раствором лимонной кислоты.

**Объекты:** Мо/ZSM-5 катализаторы неокислительной конверсии метана.

**Методы:** рентгенофлуоресцентный анализ, РФА, СЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД-NH<sub>3</sub>), газовая хроматография.

**Результаты.** Приведены результаты исследования физико-химических и каталитических свойств в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды гранулированных Мо-содержащих цеолитных катализаторов различной кислотности с иерархической пористой структурой. Показано, что катализаторы, полученные на основе гранулированного цеолита ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой, являются более эффективными в процессе неокислительной конверсии метана по сравнению с катализатором, приготовленным традиционным способом со связующим материалом. Установлено, что наибольшая конверсия метана и максимальный выход ароматических углеводородов составляют 18,3 и 14,4 %, соответственно, и достигаются на каталитической системе, приготовленной нанесением 4 % мас. МоО<sub>3</sub> на деалюминированный в результате обработки 0,3 N раствором лимонной кислоты гранулированный цеолит ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой.

### Ключевые слова:

цеолит ZSM-5, кислотность, иерархическая пористая структура, гранулированные катализаторы, каталитические свойства, метан, ароматические углеводороды, неокислительная конверсия метана.

### Введение

Процесс неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, представляет значительный интерес как эффективный способ утилизации природного газа, содержащего более 90 % метана [1–7]. Природа используемого носителя, содержание активного металлического компонента и способ приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность, селективность и стабильность в данном процессе. Наиболее высокую активность и стабильность в процессе превращения метана в ароматические углеводороды проявляют каталитические системы, в которых соединения Мо нанесены на H-форму цеолита ZSM-5 [1, 8–10]. Согласно общепринятому на данный момент механизму дегидроар-

оматизации метана, его активация происходит на Мо-содержащих центрах с образованием поверхностных частиц CH<sub>x</sub> [11–14], продукты димеризации (C<sub>2</sub>H<sub>y</sub>) которых олигомеризуются и циклизуются с участием бренстедовских кислотных центров цеолита ZSM-5 с образованием бензола и нафталина [1, 15, 16].

Способы приготовления катализаторов на основе цеолита ZSM-5 обычно предусматривают его синтез с различным модулем в виде кристаллов размером 1–5 мкм в требуемых катион-декационированных формах с последующей формовкой в гранулы в смеси со связующим материалом и термообработкой. В качестве второго компонента обычно используют гидроксид алюминия со структурой псевдобемита, который при термообработке переходит в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Содержание связующего материала в катализаторе составляет от 20 до 30 % мас. Однако микропористая струк-

тура цеолита ZSM-5 затрудняет процессы массопереноса реагирующих молекул и приводит к увеличению времени их пребывания в таких катализаторах, способствуя интенсивному коксообразованию и быстрой дезактивации катализатора [17–21]. Кроме того, частицы связующего материала могут затруднять доступ к внутренней поверхности части кристаллов цеолита. В работе [22] показана более высокая активность Мо-содержащих катализаторов, синтезированных с использованием цеолитов ZSM-5 в Н-форме с микро-мезо-макропористой (иерархической) структурой, по сравнению с катализаторами, приготовленными традиционным способом и описанными выше.

Для дополнительного регулирования концентрации и силы кислотных центров, а также характеристик пористой структуры цеолитов и, как следствие, их активности, селективности и стабильности каталитического действия используют постсинтетические гидротермальные обработки [11, 23–26], например, деалюминирование их Н-форм [27].

Целью настоящей работы явилось сравнительное исследование физико-химических и каталитических свойств в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды Мо-содержащих катализаторов на основе гранулированных цеолитов ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой до и после деалюминирования водным раствором лимонной кислоты.

#### Экспериментальная часть

Гранулированный цеолит ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=24$ , далее – ZSM-5mm) готовили смешением порошкообразного цеолита ZSM-5 (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30$ ) и аморфного алюмосиликата с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=12$ , увлажнением полученной смеси путем добавления воды, формованием гранул диаметром  $1,6\pm 0,1$  мм и длиной  $4-6\pm 0,2$  мм, термообработкой сформованных гранул при  $550\pm 5$  °С в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией в растворе силиката натрия [28]. Н-форму гранулированного цеолита (далее – образец Н-ZSM-5mm, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,05 % масс.) получали ионным обменом катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$  с последующей термообработкой при  $550\pm 5$  °С в течение 6–8 ч.

Для дополнительного модифицирования физико-химических и каталитических свойств цеолита Н-ZSM-5mm за счет деалюминирования проводили его обработку в водном растворе лимонной кислоты. В результате предварительных исследований были выбраны следующие условия кислотной обработки: 0,3 N водный раствор лимонной кислоты,  $85\pm 3$  °С, 6 ч, отмывка дистиллированной водой до отсутствия катионов алюминия, сушка и прокалка при  $540\pm 5$  °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха (далее – образец Н-ZSM-5mm/ЛК).

Микропористый цеолит ZSM-5 (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28$ ), используемый для приготовления катализатора со связующим веществом традицион-

ным способом, был получен методом гидротермального синтеза по методике, приведенной в работе [29]. В качестве связующего вещества использовали псевдобемит производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» (г. Ишимбай) со следующими характеристиками: размеры кристаллов – 40–50 нм, удельная поверхность –  $241 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,05 % мас., ППП (потери при прокаливании) – 30,21 % мас. При приготовлении гранулированного катализатора со связующим материалом (Н-ZSM-5/30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) порошкообразный цеолит ZSM-5 в Н-форме тщательно перемешивали с псевдобемитом, добавляя водный раствор азотной кислоты (моль  $\text{NO}_3^-/\text{моль } \text{Al}_2\text{O}_3=0,17$ ), полученную однородную пластичную массу формовали на шнековом экструдере в гранулы, которые сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток, затем 8 ч при  $100\pm 3$  °С и прокаливали 8 ч при  $550\pm 5$  °С. 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Мо-содержащие цеолитные катализаторы готовили методом пропитки гранул образцов Н-ZSM-5mm, Н-ZSM-5mm/ЛК и Н-ZSM-5/30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  водным раствором гептамолибдата аммония ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) с последующим высушиванием при  $100\pm 3$  °С в течение 4 ч и прокаливанием в атмосфере воздуха при  $550\pm 5$  °С 4 ч. Содержание Мо во всех образцах составляло 4 % мас.

Химический состав образцов анализировали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм) и пламенном фотометре ПФА-378.

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали рентгенографическим методом (РФА). Перед проведением анализа образцы были подвергнуты термообработке при 600 °С в течение 3 ч для удаления темплата. Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$  излучении в области углов от 3 до 50 по  $2\theta$  с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 2 сек. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз. Рентгенофазовый анализ проводили в программе PDXL сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2.

Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты.

Кислотные свойства полученных катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить количество и распределение кислотных центров по силе. Адсорбцию аммиака осуществляли при 100 °С до полного насыщения образца, затем удаляли физически адсорбированный аммиак продувкой потоком гелия при той же температуре в течение 2 ч, после чего проводили десорбцию в интервале температур 100–550 °С при скорости подъема температуры 10 град/мин.

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 (Micromeritics, США). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350 °С. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ при относительном парциальном давлении  $P/P_0=0,2$ . Распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной кривой методом ВЈН (Баррета–Джойнера–Халенды), общий объем пор определяли методом ВЈН при относительном парциальном давлении  $P/P_0=0,95$ , объем микропор в присутствии мезопор – t-методом де Бура и Липпенса.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99,99 % об.) изучали в реакторе проточного типа при 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. В кварцевый реактор загружали 1 см<sup>3</sup> катализатора (фракционный состав: от 0,5 до 1,0 мм). Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» через каждые 40 мин каталитического эксперимента. Для оценки каталитических свойств образцов определяли степень превращения метана, выход и селективность образования продуктов реакции [30].

### Результаты и обсуждение

Обнаружено, что после обработки образца H-ZSM-5mm 0,3 N раствором лимонной кислоты концентрация алюминия в жидкой фазе составляет 3,47 г/л, кремний отсутствует. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при обработке раствором лимонной кислоты происходит заметное dealюминирование образца цеолита. При этом мольное отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается с 24 до 47.

На рис. 1 приведены дифрактограммы цеолитов, которые использованы в данной работе для приготовления Мо-содержащих катализаторов. На них присутствуют рефлексы, характерные только для цеолита типа ZSM-5 [31]. Полученные результаты свидетельствуют о высокой фазовой чистоте исследуемых материалов. Расчеты показывают, что степень кристалличности образца H-ZSM-5mm составляет ~95 %. После dealюминирования (образец H-ZSM-5mm/ЛК) степень его кристалличности практически не изменяется (табл. 1).

На рис. 2 представлены изображения образцов H-ZSM-5mm до и после dealюминирования, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии. Видно, что образец H-ZSM-5mm состоит из кристаллов цеолита ZSM-5, использованных для приготовления гранул, между слоями которых

наблюдаются высокодисперсные кристаллы размером от 50 до 300 нм. После обработки гранул раствором лимонной кислоты морфология кристаллов, образующих единый сросток, не изменяется.

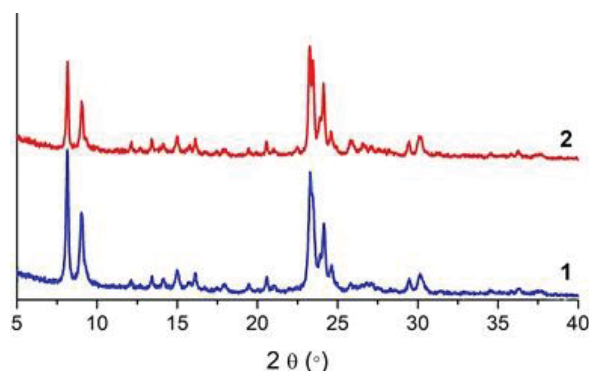


Рис. 1. Дифрактограммы образцов H-ZSM-5mm (1) и H-ZSM-5mm/ЛК (2)

Fig. 1. Diffraction patterns of H-ZSM-5mm (1) and H-ZSM-5mm/LK samples (2)

Таблица 1. Значения степени кристалличности и содержания цеолитной фазы в образце цеолита H-ZSM-5mm до и после dealюминирования

Table 1. Degree of crystallinity and the content of zeolite phase in the sample of H-ZSM-5mm zeolite before and after dealumination

Образец Sample	Степень кристалличности, % Crystallinity degree, %	Содержание цеолитной фазы, % Zeolite phase content, %
H-ZSM-5mm	95	95
H-ZSM-5mm/ЛК H-ZSM-5mm/CA	95	95

На рис. 3 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов H-ZSM-5mm до и после dealюминирования.

Видно, что для них получена изотерма IV типа с петлей гистерезиса типа H1 по классификации ИЮПАК с резким подъемом при давлении  $P/P_0 \sim 1$ , которая характерна для мезо-макропористых материалов.

В табл. 2 представлены результаты исследования характеристик пористой структуры образцов цеолитов ZSM-5 и Мо-содержащих катализаторов на их основе. Видно, что образец H-ZSM-5 характеризуется объемом микропор 0,13 см<sup>3</sup>/г и удельной поверхностью по БЭТ 285 м<sup>2</sup>/г. Полученные результаты согласуются с литературными данными для цеолита H-ZSM-5 [32].

Пористая структура образца H-ZSM-5mm характеризуется удельной поверхностью 315 м<sup>2</sup>/г и объемами микро-, мезо- и макропор – 0,12, 0,20 и 0,33 см<sup>3</sup>/г, соответственно. Обработка цеолита H-ZSM-5mm раствором лимонной кислоты приводит к увеличению удельной поверхности, а также объема мезо- и макропор в результате dealюминирования цеолита. При введении Мо в цеолит удельная поверхность и объем пор уменьшаются из-за их частичной блокировки частицами оксида Мо.

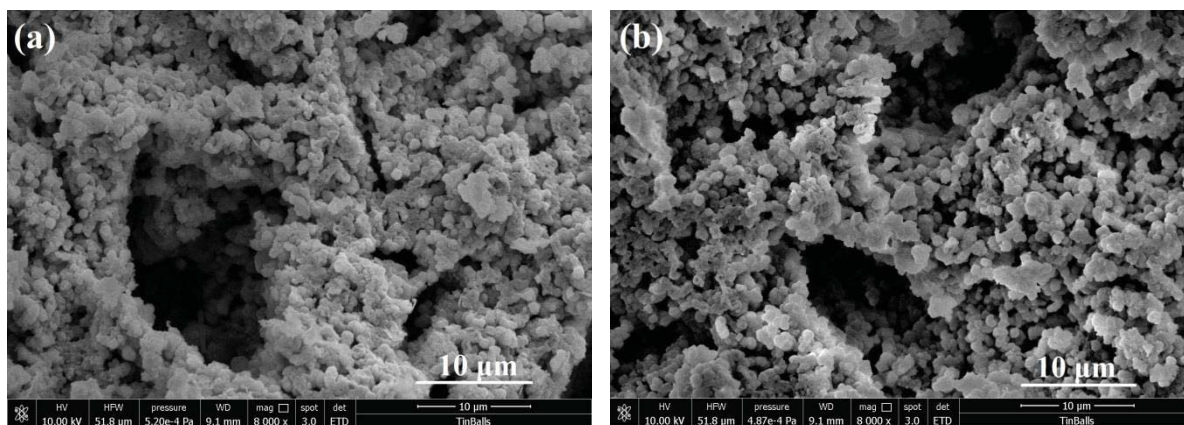


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов: H-ZSM-5mm (a) и H-ZSM-5mm/ЛК (b)

Fig. 2. SEM images of samples: H-ZSM-5mm (a) and H-ZSM-5mm/CA (b)

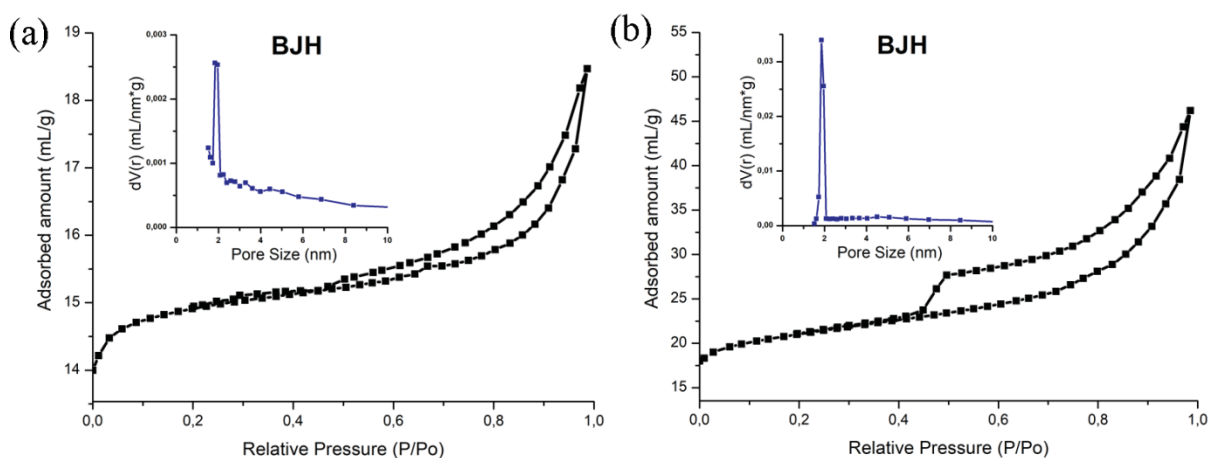


Рис. 3. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределение пор по размеру для образцов: H-ZSM-5mm до (a) и после (b) деалюминирования

Fig. 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution for samples: H-ZSM-5mm before (a) and after dealumination (b)

Таблица 2. Структурные характеристики образцов цеолитов ZSM-5 и Мо-содержащих катализаторов на их основе

Table 2. Structural characteristics of ZSM-5 zeolite samples and Mo-containing catalysts based on them

Образец Sample	$S_{\text{ВЕТ}}^a$ ( $\text{M}^2/\text{г}$ )	$V_{\text{микро}}^b$ $V_{\text{micro}}$	$V_{\text{мезо}}^c$ $V_{\text{meso}}$	$V_{\text{макро}}^d$ $V_{\text{macro}}$	$V_{\Sigma}^e$ $V_{\Sigma}^e$
H-ZSM-5	285	0,13	0,02	0	0,15
H-ZSM-5mm	315	0,12	0,20	0,33	0,65
H-ZSM-5mm/ЛК	342	0,12	0,23	0,36	0,71
H-ZSM-5/30 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	345	0,08	0,22	0,33	0,63
Mo/ZSM-5mm	301	0,10	0,19	0,31	0,60
Mo/ZSM-5mm/ЛК	312	0,10	0,20	0,32	0,62
Mo/ZSM-5mm/CA	313	0,08	0,20	0,31	0,59

Примечание: а – площадь удельной поверхности; б – объем микропор; в – объем мезопор; г – объем макропор; д – суммарный объем пор.

Note: a – specific surface area; b – micropore volume; c – mesopore volume; d – macropore volume; e – total pore volume.

Следует отметить, что значения характеристик пористой структуры катализаторов H-ZSM-5mm и H-ZSM-5/30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  близки. Однако пористая структура цеолита ZSM-5mm сформирована только кристаллами цеолита различной дисперсности, а в образце H-ZSM-5/30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – кристаллами цеолита и оксида алюминия, при этом сам цеолит H-ZSM-5 остается микропористым, и ограничения для диффузии реагирующих молекул к каталитически активным центрам и образующихся продуктов реакции сохраняются.

Кислотные свойства исследуемых материалов представлены в табл. 3. Видно, что для всех изученных образцов характерно наличие двух типов кислотных центров – слабо- и сильнокислотных. Известно [33], что высокотемпературный пик относится в основном к бренstedовским кислотным центрам, а низкотемпературный – преимущественно к льюисовским кислотным центрам. Наибольшую концентрацию сильных кислотных центров имеет цеолит H-ZSM-5mm, кислотность которого существенно снижается после обработки цеолита раствором 0,3 N лимонной кислоты.

**Таблица 3.** Кислотные характеристики исходных цеолитов и Mo/ZSM-5 катализаторов

**Table 3.** Acidic characteristics of the initial zeolites and Mo/ZSM-5 catalysts

Образец Sample	Количество десорбируемого аммиака, мкмоль/г Amount of desorbed ammonia, $\mu\text{mol/g}$		
	Слабые кислотные центры <sup>1</sup> Weak acid sites <sup>1</sup>	Сильные кислотные центры <sup>2</sup> Strong acid sites <sup>2</sup>	Общее количество кислотных центров Total number of acid sites
H-ZSM-5	369	319	688
H-ZSM-5mm	421	307	728
H-ZSM-5mm/ЛК	357	158	515
H-ZSM-5mm/CA	318	194	512
H-ZSM-5/30 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	194	512
MoZSM-5mm	500	176	676
MoZSM-5mm/ЛК	335	61	396
H-ZSM-5mm/CA	335	61	396
MoZSM-5/30 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	349	161	510

<sup>1</sup> – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 100–350 °C/amount of desorbed ammonia in the temperature range of 100–350 °C;

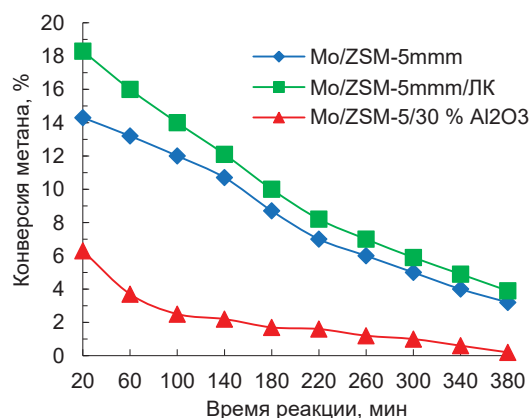
<sup>2</sup> – количество десорбируемого аммиака в интервале температур 350–550 °C/amount of desorbed ammonia in the temperature range of 350–550 °C.

Более низкая концентрация сильных кислотных центров гранулированного катализатора H-ZSM-5/30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по сравнению с образцом H-ZSM-5mm связана с уменьшением цеолитной фазы при добавлении 30 % связующего вещества. Введение Mo в образцы исследуемых гранулированных цеолитов приводит к снижению концентрации сильных кислотных центров. Наиболее заметное их снижение, более чем в 2,5 раза, наблюдается для цеолита, обработанного лимонной кислотой, для которого концентрация сильных кислотных центров составляет 61 мкмоль/г. Основной причиной этого является взаимодействие модифицирующего элемента с бренстедовскими кислотными центрами цеолита [34, 35].

Максимальная степень конверсии метана на всех исследуемых катализаторах достигается в начале процесса (в данном случае через 20 мин каталитического эксперимента) и указывает на короткий индукционный период (рис. 4). Ее наибольшее значение (18,3 %) наблюдается на Mo-содержащем катализаторе, приготовленном на основе цеолита ZSM-5mm/ЛК, а наименьшее (6,3 %) – на катализаторе, содержащем 30 % связующего вещества. Такое поведение образца Mo/ZSM-5/30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> связано с тем, что его пористая структура сформирована кристаллами цеолита и оксида алюминия, при этом цеолит остается микропористым и, следовательно, ограничения для диффузии реагирующих молекул к каталитически активным центрам и отвод продуктов каталитических превращений сохраняются.

С увеличением продолжительности каталитического эксперимента конверсия метана снижается на всех исследуемых образцах из-за образования угле-

родных отложений на их поверхности [26, 36–38]. В работе [39] было показано, что центрами активации молекул метана в Mo/ZSM-5 катализаторе являются MoC<sub>x</sub>-центры, которые во время реакции дегидроароматизации метана покрываются слоем графита толщиной 2–3 нм со структурой графита. При этом на поверхности цеолита наблюдается образование углеродных отложений разупорядоченной структуры, подобных коксу, и за 380 мин реакции поверхность цеолитного носителя полностью покрывается коксом.



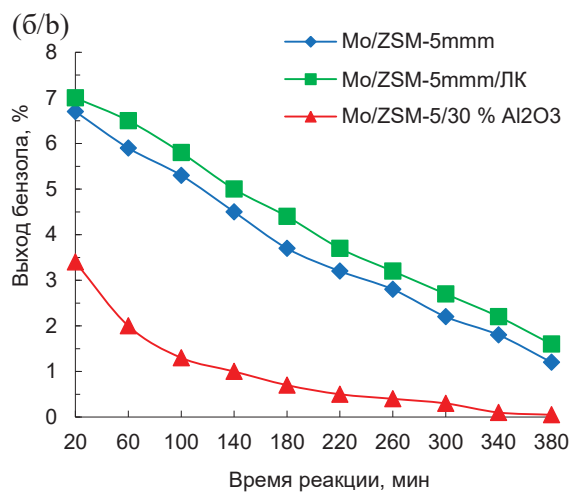
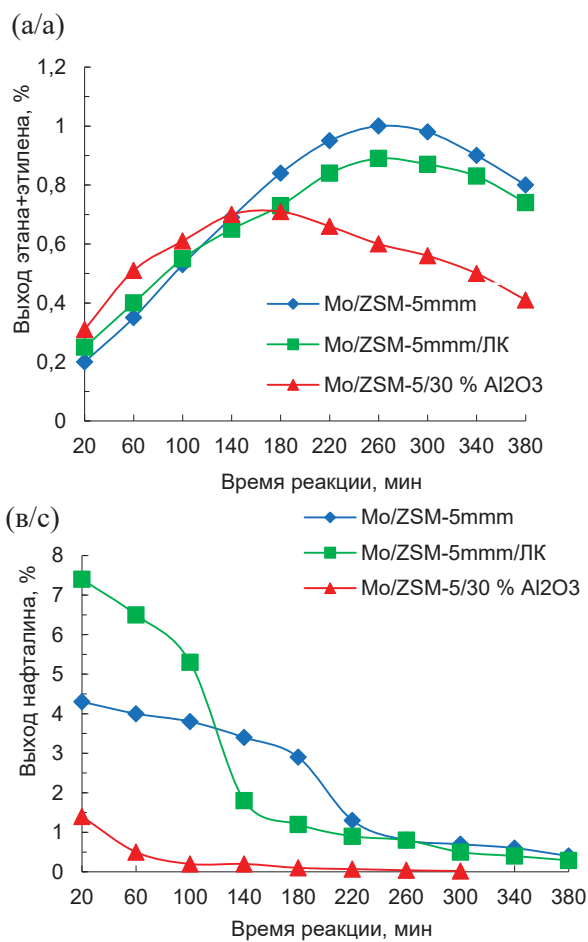
**Рис. 4.** Изменение степени конверсии метана на Mo/ZSM-5 катализаторах в зависимости от продолжительности каталитического эксперимента

**Fig. 4.** Change in methane conversion over Mo/ZSM-5 catalysts vs the duration of the catalytic experiment

Анализ образующихся в процессе конверсии метана газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена, суммарный выход которых не превышает 1,0 %, кроме них в газовой фазе присутствуют водород и не превращенный метан, а также в самом начале процесса образуются небольшие количества CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. По мере увеличения продолжительности эксперимента суммарный выход этана и этилена увеличивается, достигая максимальных значений на образце Mo/ZSM-5mm через 260 мин (рис. 5, а). Наименьшее количество газообразных углеводородов образуется на катализаторе MoZSM-5/30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В жидких продуктах превращения метана преобладают бензол и нафталин. Кроме того, в следовых количествах содержатся толуол, ксилол и алкилнафталины. Наибольшее количество бензола на всех исследуемых катализаторах образуется через 20 мин после начала реакции, при дальнейшем увеличении продолжительности эксперимента выход бензола снижается. При этом через 380 мин выход бензола на катализаторе MoZSM-5/30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет всего 0,1 % (рис. 5, б).

Наиболее высокий выход нафталина наблюдается в начале процесса на катализаторе Mo/ZSM-5mm/ЛК, однако через 100 мин после начала реакции его количество резко снижается. Минимальное количество нафталина образуется на образце MoZSM-5/30 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 5, в).



**Рис. 5.** Изменение выхода  $C_2$ -углеводородов (а), бензола (б) и нафталина (в) на Mo/ZSM-5 катализаторах в зависимости от продолжительности каталитического эксперимента

**Fig. 5.** Change in the yield of  $C_2$ -hydrocarbons (a), benzene (b) and naphthalene (c) over Mo/ZSM-5 catalysts vs the duration of the catalytic experiment

Таким образом, Мо-содержащие катализаторы на основе цеолитов H-ZSM-5mm и H-ZSM-5mm/LK проявляют более высокую стабильность работы по сравнению с катализатором, приготовленным с использованием 30 %  $Al_2O_3$ . Степень конверсии метана на катализаторах Mo/ZSM-5mm/LK и Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  через 260 мин каталитического эксперимента составляет 7,0 и 1,2 %, соответственно (рис. 4).

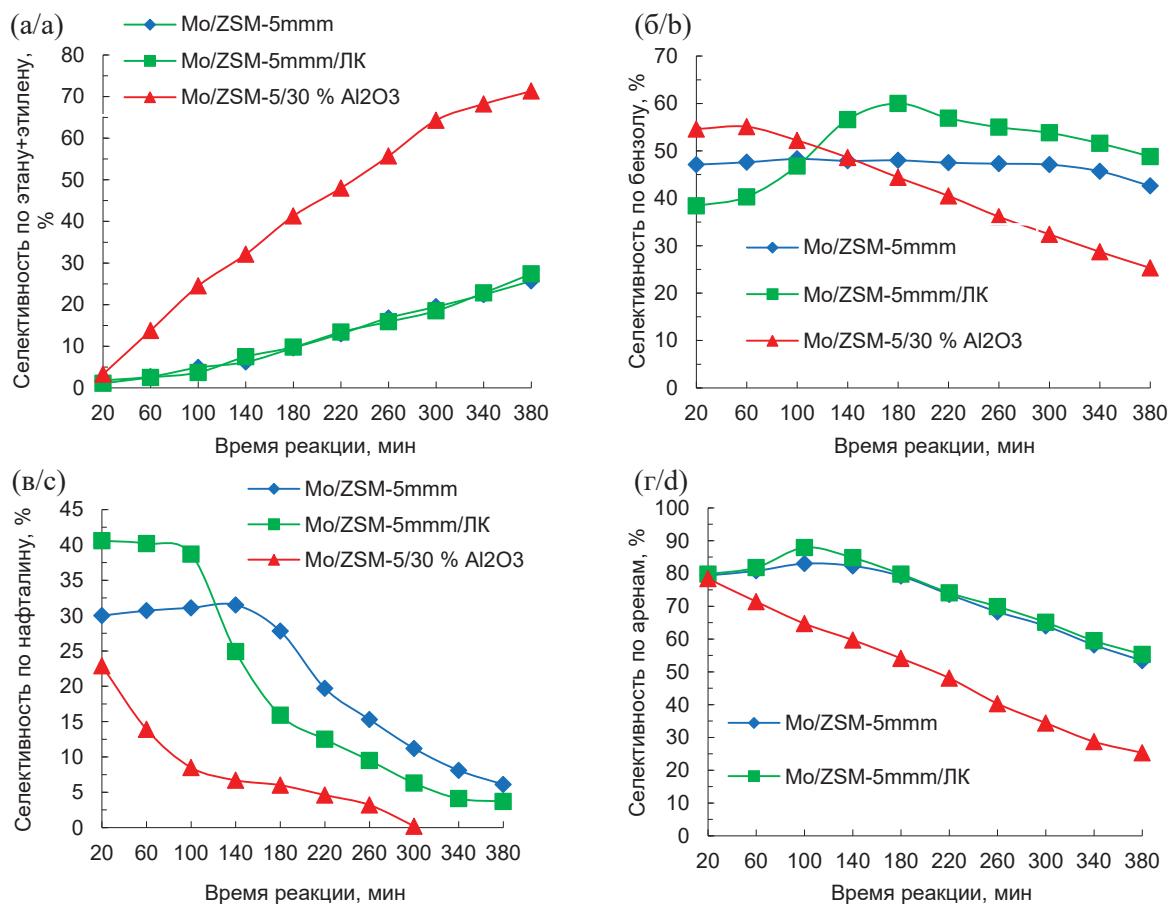
На рис. 6 приведены значения селективности образования основных продуктов превращения метана на исследуемых катализаторах. Видно, что наибольшая селективность образования  $C_2$ -углеводородов наблюдается на катализаторе Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$ . С ростом продолжительности эксперимента она практически линейно увеличивается, достигая 71,3 % за 380 мин реакции (рис. 6, а). Полученные результаты свидетельствуют о том, что образующиеся в ходе реакции этан и этилен всё меньше вступают в дальнейшие превращения с образованием ароматических соединений из-за дезактивации брэнстедовских кислотных центров цеолитного носителя. Для других катализаторов также наблюдается рост селективности образования  $C_2$ -углеводородов при увеличении продолжительности эксперимента, но в меньшей степени, чем на образце Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$ .

В первые 100 мин реакции наибольшая селективность образования бензола наблюдается на катализаторах Mo/ZSM-5mm и Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  (рис. 6, б). В дальнейшем происходит её резкое уменьшение на

образце Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  и плавное снижение на катализаторе Mo/ZSM-5mm. Селективность образования бензола на образце Mo/ZSM-5mm/LK растет вплоть до 180 мин протекания процесса, а затем начинает плавно уменьшаться. При этом ее значения остаются выше, чем на других катализаторах.

Наибольшая селективность образования нафталина достигается через 100 мин реакции на катализаторе Mo/ZSM-5mm/LK (рис. 6, в). В дальнейшем она резко снижается до величин, существенно меньших, чем на образце Mo/ZSM-5mm. Катализатор Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  по селективности образования нафталина значительно уступает другим образцам во всем исследуемом временном интервале.

Максимальная суммарная селективность образования ароматических углеводородов наблюдается на катализаторе Mo/ZSM-5mm. При этом можно отметить, что по селективности их образования катализаторы Mo/ZSM-5mm и Mo/ZSM-5mm/LK отличаются незначительно (рис. 6, г). Селективность образования ароматических соединений на катализаторе Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  близка к показателям, полученным на других катализаторах, лишь вначале процесса, затем она резко уменьшается и, например, уже за 260 мин реакции селективность образования ароматических углеводородов на катализаторе Mo/ZSM-5mm/LK составляет 69,9 %, а на катализаторе Mo/ZSM-5/30 %  $Al_2O_3$  – 40,3 %.



**Рис. 6.** Изменение селективности образования C<sub>2</sub>-углеводородов (а), бензола (б), нафталина (в) и суммарной селективности образования ароматических углеводородов (г) на Mo/ZSM-5 катализаторах в зависимости от продолжительности каталитического эксперимента

**Fig. 6.** Change in the selectivity towards the formation of C<sub>2</sub>-hydrocarbons (a), benzene (b), naphthalene (c) and the total selectivity towards the formation of aromatic hydrocarbons (d) over Mo/ZSM-5 catalysts vs the duration of the catalytic experiment

### Заключение

Таким образом, в результате проведенных сравнительных исследований физико-химических и каталитических свойств в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды Мо-содержащих катализаторов на основе гранулированных цеолитов ZSM-5 высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой до и после dealюминирования раствором лимонной кислоты, а также приготовленных традиционным способом показано, что активность, селективность и стабильность гранулированного катализатора Mo/ZSM-5mm выше, чем катализатора, полученного путем смешения порошкообразного цеолита и псевдобемита с последующей грануляцией и прокалкой. Обработка образца H-ZSM-5mm 0,3 N раствором лимонной кислоты оказывает влияние на оптимизацию его кислотных характеристик и создание дополнительной мезопористости в цеолите, что приводит к улучшению каталитических показателей катализатора Mo/ZSM-5mm/ЛК в процессе дегидроароматизации метана.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 12103-1200182-5), государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № АААА-А19-119022290006-2), при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-60009).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Recent progress in methane dehydroaromatization: from laboratory curiosities to promising technology / S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao // Journal of Energy Chemistry. – 2013. – V. 22. – P. 1–20. URL: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7) (дата обращения 20.05.2022).
- Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В. Оценка современного состояния исследований и достижения в области каталитической переработки природного газа в ценные химические продукты // Катализ в промышленности. – 2021. – Т. 21. – С. 197–217. URL: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-197-217> (дата обращения 20.05.2022).
- Karakaya C., Kee R.J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals // Progress in Energy and Combustion Science. – 2016. – V. 55. – P. 60–97. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.peccs.2016.04.003> (дата обращения 20.05.2022).
- Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals / B. Wang, S. Albarracin-Suazo, Y. Pagan-Torres, E. Nikolla // Catalysis Today. – 2017. – V. 285. – P. 147–158.

- URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023> (дата обращения 20.05.2022).
- Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: a review / S. Majhi, P. Mohanty, H. Wang, K.K. Pant // *Journal of Energy Chemistry*. – 2013. – V. 22. – P. 543–554. URL: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60071-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60071-6) (дата обращения 20.05.2022).
  - Liu Y., Kooli F., Borgna A. Tandem dual bed Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 catalysts with enhanced catalytic performance for natural gas conversion to aromatics // *Catalysis Today*. – 2020. – V. 357. – P. 392–398. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.026> (дата обращения 20.05.2022).
  - A feasible way to enhance effectively the catalytic performance of methane dehydroaromatization / N. Chu, J. Yang, J. Wang, S. Yu, J. Lu, Y. Zhang, D. Yin // *Catalysis Communications*. – 2010. – V. 11. – P. 513–517. URL: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.004> (дата обращения 20.05.2022).
  - Progress in nonoxidative dehydroaromatization of methane in the last 6 years / K. Sun, D.M. Ginosar, T. He, Y. Zhang, M. Fan, R. Chen // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2018. – V. 57. – P. 1768–1789. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04707> (дата обращения 20.05.2022).
  - Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – V. 43. – P. 792–803. URL: <https://doi.org/10.1039/c3cs60259a> (дата обращения 20.05.2022).
  - 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 // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2016. – V. 55. – P. 9895–9906. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02701> (дата обращения 20.05.2022).
  - Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization / C.H.L. Tempelman, V.O. de Rodrigues, E.R.H. van Eck, P.C.M.M. Magusin, E.J.M. Hensen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – V. 203. – P. 259–273. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.020> (дата обращения 20.05.2022).
  - Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts: a detailed analysis of the reaction-regeneration cycle / S.J. Han, S.K. Kim, A. Hwang, S. Kim, D.-Y. Hong, G. Kwak, K.-W. Jun, Y.T. Kim // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2019. – V. 241. – P. 305–318. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.042> (дата обращения 20.05.2022).
  - Martinez A., Peris E. Non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts: tuning the acidic and catalytic properties through partial exchange of zeolite protons with alkali and alkaline-earth cations // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – V. 515. – P. 32–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.044> (дата обращения 20.05.2022).
  - Increasing the catalytic stability by optimizing the formation of zeolite-supported Mo carbide species ex situ for methane dehydroaromatization / M. Rahman, A. Infantes-Molina, A. Boubnov, S.R. Bare, E. Stavitski, A. Sridhar, S.J. Khatib // *Journal of Catalysis*. – 2019. – V. 375. – P. 314–328. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002> (дата обращения 20.05.2022).
  - Karakaya C., Zhu H., Kee R.J. Kinetic modeling of methane dehydroaromatization chemistry on Mo/Zeolite catalysts in packed-bed reactors // *Chemical Engineering Science*. – 2015. – V. 123. – P. 474–486. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.039> (дата обращения 20.05.2022).
  - Ultrasound-assisted preparation of Mo/ZSM-5 zeolite catalyst for non-oxidative methane dehydroaromatization / H. Ramirez-Mendoza, M.V.L. Pereira, T.V. Gerven, C. Lutz, I. Julian // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 313. URL: <https://doi.org/10.3390/catal11030313> (дата обращения 20.05.2022).
  - Coke distribution determines the lifespan of a hollow Mo/HZSM-5 capsule catalyst in CH<sub>4</sub> dehydroaromatization / X. Huang, X. Jiao, M. Lin, K. Wang, L. Jia, B. Houa, D. Lia // *Catalysis Science and Technology Journal*. – 2018. – V. 8. – P. 5740–5749. URL: <https://doi.org/10.1039/C8CY01391H> (дата обращения 20.05.2022).
  - Coking mechanism of Mo/ZSM-5 catalyst in methane dehydroaromatization / Y. Gu, P. Chen, H. Yan, X. Wang, Y. Lyu, Y. Tian, W. Liu, Z. Yan, X. Liu // *Applied Catalysis A, General*. – 2021. – V. 613. – P. 118019. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118019> (дата обращения 20.05.2022).
  - Comparison of the activities of binder-added and binder-free Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization at 1073 K in periodic CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> switch operation mode / Y. Xu, H. Ma, Y. Yamamoto, Y. Suzuki, Z. Zhang // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – V. 21. – P. 729–744. URL: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60426-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60426-X) (дата обращения 20.05.2022).
  - Methane aromatization in the absence of oxygen over extruded and molded MoO<sub>3</sub>/ZSM-5 catalysts: Influences of binder and molding method / D. Ren, X. Wang, G. Li, X. Chen, H. Long, L. Chen // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2010. – V. 19. – P. 646–652. URL: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60130-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60130-4) (дата обращения 20.05.2022).
  - Effect of  $\gamma$ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydration of crude methanol to dimethyl ether / S.D. Kim, S.C. Baek, Y.-J. Lee, K.-W. Jun, M.J. Kim, I.S. Yoo // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – V. 309. – P. 139–143. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.008> (дата обращения 20.05.2022).
  - Nonoxidative methane conversion on granulated Mo/ZSM-5 catalysts / A.A. Stepanov, R.Z. Kuvatova, L.L. Korobitsyna, O.S. Travkina, A.V. Vosmerikov, B.I. Kutepov // *Petroleum Chemistry*. – 2021. – V. 61. – P. 370–377. URL: <https://doi.org/10.1134/S0965544121020092> (дата обращения 20.05.2022).
  - Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – V. 56. – P. 197–204. URL: <https://doi.org/10.1134/S0965544116030105> (дата обращения 20.05.2022).
  - Selective conversion of methane to aromatic hydrocarbons on large crystallite zeolite catalysts with mesoporous structure / S.A. Mikhaylov, L.M. Kustov, M.N. Mikhaylov, N.A. Mamonov // *Russian Chemical Bulletin*. – 2017. – V. 66. – P. 2066–2072. URL: <http://doi.org/10.1007/s11172-017-1982-6> (дата обращения 20.05.2022).
  - Na K., Choi M., Ryou R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2013. – V. 166. – P. 3–19. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.054> (дата обращения 20.05.2022).
  - Intra-crystalline mesoporous ZSM-5 zeolite by grinding synthesis method / Y. Gu, X. Wang, Z. Qin, S. Mintova, X. Liu // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2020. – V. 306. – P. 110437. URL: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110437> (дата обращения 20.05.2022).
  - Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications / Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko // *Chemical Reviews*. – 2006. – V. 106. – P. 896–910. URL: <https://doi.org/10.1021/cr040204o> (дата обращения 20.05.2022).
  - Гранулированный цеолит ZSM-5 без связующего и способ его получения: пат. Рос. Федерация, № 2739350, заявл. 16.12.2019; опубл. 23.12.2020. Бюл. № 36. – 12 с.
  - Способ получения высококремнеземного цеолита типа ZSM-5: пат. Рос. Федерация, № 1527154, заявл. 17.11.1987; опубл. 07.12.1989. Бюл. № 45. – 3 с.
  - Deactivation of molybdenum-containing zeolites in the course of nonoxidative methane conversion / A.V. Vosmerikov, L.L. Korobitsyna, Ya.E. Barabashin, N.V. Arbuzova, G.V. Echevskii, E.G. Kodenev, S.P. Zhuravkov // *Kinetics and Catalysis*. – 2005. – V. 46. – P. 724–728. URL: <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0128-2> (дата обращения 20.05.2022).
  - Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – New York: Wiley, 1974. – 771 p.
  - Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of zeolite framework types. – Elsevier, 2007. URL: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X> (дата обращения 20.05.2022).
  - MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels / D. Ma, W. Zhang, Y. Shu, X. Liu, Y. Xu, X. Bao // *Catalysis Letters*. – 2000. – V. 66. – P. 155–160. URL: <https://doi.org/10.1023/A:1019099607029> (дата обращения 20.05.2022).
  - Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesia E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2000. – V. 35–36. – P. 495–509. URL:



- [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00245-0) (дата обращения 20.05.2022).
35. Zhou D., Zuo S., Xing S. Methane dehydrogenation and coupling to ethylene over a Mo/HZSM-5 catalyst: a density functional theory study // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2012. – V. 116. – P. 4060–4070. URL: <https://doi.org/10.1021/jp209037c> (дата обращения 20.05.2022).
36. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts / L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li., W. Shen, Y. Xu, X. Bao // *Catalysis Letters*. – 2003. – V. 91. – P. 155–167. URL: <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000007149.48132.5a> (дата обращения 20.05.2022).
37. Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction / S. Kikuchi, R. Kojima, H. Ma, J. Bai, M. Ichikawa // *Journal of Catalysis*. – 2006. – V. 242. – P. 349–356. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.024> (дата обращения 20.05.2022).
38. Coke accumulation and deactivation behavior of microzeolite-based Mo/HZSM-5 in the non-oxidative methane aromatization under cyclic CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> feed switch mode / Y. Song, Q. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, K. Matsuoka, Z.-G. Zhang // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – V. 530. – P. 12–20. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.016> (дата обращения 20.05.2022).
39. Properties and deactivation of the active sites of an MoZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: Electron microscopic and EPR studies / V.I. Zaikovskii, A.V. Vosmerikov, V.F. Anufrienko, L.L. Korobitsyna, E.G. Kodenev, G.V. Echevskii, N.T. Vasenin, S.P. Zhuravkov, E.V. Matus, Z.R. Ismagilov, V.N. Parmon // *Kinetics and Catalysis*. – 2006. – V. 47. – P. 389–394. URL: <https://doi.org/10.1134/S0023158406030104> (дата обращения 20.05.2022).

Поступила 25.05.2022 г.

Прошла рецензирование 25.07.2022 г.

#### Информация об авторах

**Степанов А.А.**, ученый секретарь, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

**Коробицына Л.Л.**, кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

**Ишкильдина А.Х.**, инженер лаборатории приготовления катализаторов Институт нефтехимии и катализа – обособленное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Травкина О.С.**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Институт нефтехимии и катализа – обособленное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Куватова Р.З.**, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Институт нефтехимии и катализа – обособленное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

**Восмериков А.В.**, доктор химических наук, профессор, директор Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук.

**Кутепов Б.И.**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией приготовления катализаторов Институт нефтехимии и катализа – обособленное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

UDC 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

## GRANULAR HIERARCHICALLY POROUS Mo-CONTAINING ZSM-5 ZEOLITES WITH DIFFERENT LEVEL OF ACIDITY IN NON-OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO AROMATIC HYDROCARBONS

**Andrey A. Stepanov<sup>1</sup>,**  
stepanov@ipc.tsc.ru

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

**Alina Kh. Ishkildina<sup>2</sup>,**  
miss.ishkildina@ya.ru

**Olga S. Travkina<sup>2</sup>,**  
simchanka@mail.ru

**Rezeda Z. Kuvatova<sup>2</sup>,**  
kuvatova2010@mail.ru

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

**Boris I. Kutepov<sup>2</sup>,**  
kutepoff@inbox.ru

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

<sup>2</sup> Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences,  
141, Oktyabrskaya avenue, Ufa, 450075, Russia.

**The relevance** of the work is related to the development of active and selective catalysts for processing natural and petroleum associated gases, the main component of which is methane, into valuable chemical products. Methane non-oxidative conversion into aromatic hydrocarbons on zeolite-containing catalysts modified with metals is of the greatest interest.

**The aim** of this work is comparative study of physicochemical and catalytic properties in methane non-oxidative conversion into aromatic hydrocarbons of Mo-containing catalysts based on granular zeolites ZSM-5 of a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure before and after dealuminating with aqueous solution of citric acid.

**Methods:** X-ray fluorescence analysis, XRF, SEM, nitrogen low-temperature adsorption, temperature-programmed desorption of ammonia (TPD-NH<sub>3</sub>), gas chromatography.

**Results.** The paper presents the results of the investigation of physicochemical and catalytic properties of granular hierarchically porous Mo-containing ZSM-5 zeolites with different level of acidity in the course of non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons. It is shown that catalysts based on a granular high crystalline ZSM-5 zeolite with a hierarchical porous structure are more effective in the nonoxidative conversion of methane compared to a catalyst prepared by a traditional method with a binder. It was found out that the highest methane conversion and the maximum yield of aromatic hydrocarbons are 18,3 and 14,4 %, respectively. These results are achieved over a catalytic system prepared by applying 4 wt. % of MoO<sub>3</sub> on a granular hierarchically porous ZSM-5 zeolite of high crystallinity dealuminated by the treatment with 0,3 N citric acid solution. The maximum total selectivity of formation of aromatic hydrocarbons is observed on the Mo/ZSM-5mm catalyst. At the same time, the selectivity of aromatic hydrocarbons on the catalysts Mo/ZSM-5mm and Mo/ZSM-5mm/CA differ slightly.

### Key words:

ZSM-5 zeolite, acidity, hierarchical porous structure, granular catalysts, catalytic properties, methane, aromatic hydrocarbons, methane non-oxidative conversion.

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 12103-1200182-5 and AAAA-A19-119022290006-2) and the reported study was funded by RFBR, project number 19-33-60009.*

### REFERENCES

- Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, vol. 22, pp. 1–20. Available at: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60001-7](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7) (accessed 20 May 2022).
- Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Assessment of the current state of research and achievements in the field of catalytic processing of natural gas into valuable chemical products. *Kataliz v promyshlennosti*, 2021, vol. 21, pp. 197–217. In Rus. Available at: <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-197-217> (accessed 20 May 2022).
- Karakaya C., Kee R.J. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, vol. 55, pp. 60–97. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecc.2016.04.003> (accessed 20 May 2022).
- Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E. Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals. *Catalysis Today*, 2017, vol. 285, pp. 147–158. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023> (accessed 20 May 2022).
- Majhi S., Mohanty P., Wang H., Pant K.K. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, vol. 22, pp. 543–554. Available at: [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60071-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60071-6) (accessed 20 May 2022).
- Liu Y., Kooli F., Borgna A. Tandem dual bed Mo/HZSM-5 and Mo/HMCM-22 catalysts with enhanced catalytic performance for natural gas conversion to aromatics. *Catalysis Today*, 2020, vol. 357, pp. 392–398. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.09.026> (accessed 20 May 2022).
- Chu N., Yang J., Wang J., Yu S., Lu J., Zhang Y., Yin D. A feasible way to enhance effectively the catalytic performance of methane dehydroaromatization. *Catalysis Communications*, 2010, vol. 11, pp. 513–517. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.12.004> (accessed 20 May 2022).
- Sun K., Ginosar D.M., He T., Zhang Y., Fan M., Chen R. Progress in nonoxidative dehydroaromatization of methane in the last 6

- years. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, vol. 57, pp. 1768–1789. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04707> (accessed 20 May 2022).
9. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, pp. 792–803. Available at: <https://doi.org/10.1039/c3cs60259a> (accessed 20 May 2022).
  10. 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. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, vol. 55, pp. 9895–9906. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02701> (accessed 20 May 2022).
  11. Tempelman C.H.L., Rodrigues V.O.D., Eck E.R.H.V., Magusin P.C.M.M., Hensen E.J.M. Desilication and silylation of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, vol. 203, pp. 259–273. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.10.020> (accessed 20 May 2022).
  12. Han S.J., Kim S.K., Hwang A., Kim S., Hong D.-Y., Kwak G., Jun K.-W., Kim Y.T. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Mo/H-ZSM-5 catalysts: a detailed analysis of the reaction-regeneration cycle. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 241, pp. 305–318. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.042> (accessed 20 May 2022).
  13. Martinez A., Peris E. Non-oxidative methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts: Tuning the acidic and catalytic properties through partial exchange of zeolite protons with alkali and alkaline-earth cations. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 515, pp. 32–44. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.044> (accessed 20 May 2022).
  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 *in situ* for methane dehydroaromatization. *Journal of Catalysis*, 2019, vol. 375, pp. 314–328. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002> (accessed 20 May 2022).
  15. Karakaya C., Zhu H., Kee R.J. Kinetic modeling of methane dehydroaromatization chemistry on Mo/Zeolite catalysts in packed-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 2015, vol. 123, pp. 474–486. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.11.039> (accessed 20 May 2022).
  16. Ramirez-Mendoza H., Pereira M.V.L., Gerven T.V., Lutz C., Julian I. Ultrasound-assisted preparation of Mo/ZSM-5 zeolite catalyst for non-oxidative methane dehydroaromatization. *Catalysts*, 2021, vol. 11, p. 313. Available at: <https://doi.org/10.3390/catal11030313> (accessed 20 May 2022).
  17. Huang X., Jiao X., Lin M., Wang K., Jia L., Hou B., Lia D. Coke distribution determines the lifespan of a hollow Mo/HZSM-5 capsule catalyst in CH<sub>4</sub> dehydroaromatization. *Catalysis Science and Technology Journal*, 2018, vol. 8, p. 5740–5749. Available at: <https://doi.org/10.1039/C8CY01391H> (accessed 20 May 2022).
  18. 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. *Applied Catalysis A: General*, 2021, vol. 613, p. 118019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118019> (accessed 20 May 2022).
  19. Xu Y., Ma H., Yamamoto Y., Suzuki Y., Zhang Z. Comparison of the activities of binder-added and binder-free Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization at 1073 K in periodic CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> switch operation mode. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2012, vol. 21, pp. 729–744. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60426-X](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60426-X) (accessed 20 May 2022).
  20. Ren D., Wang X., Li G., Chen X., Long H., Chen L. Methane aromatization in the absence of oxygen over extruded and molded MoO<sub>3</sub>/ZSM-5 catalysts: Influences of binder and molding method. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, vol. 19, pp. 646–652. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60130-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60130-4) (accessed 20 May 2022).
  21. Kim S.D., Baek S.C., Lee Y.-J., Jun K.-W., Kim M.J., Yoo I.S. Effect of  $\gamma$ -alumina content on catalytic performance of modified ZSM-5 for dehydroaromatization of crude methanol to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 2006, vol. 309, pp. 139–143. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.05.008> (accessed 20 May 2022).
  22. Stepanov A.A., Kuvatova R.Z., Korobitsyna L.L., Travkina O.S., Vosmerikov A.V., Kutepov B.I. Nonoxidative Methane Conversion on Granulated Mo/ZSM-5 Catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, pp. 370–377. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0965544121020092> (accessed 20 May 2022).
  23. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, pp. 197–204. Available at: <https://doi.org/10.1134/S0965544116030105> (accessed 20 May 2022).
  24. Mikhaylov S.A., Kustov L.M., Mikhaylov M.N., Mamonov N.A. Selective conversion of methane to aromatic hydrocarbons on large crystallite zeolite catalysts with mesoporous structure. *Russian Chemical Bulletin*, 2017, vol. 66, pp. 2066–2072. Available at: <http://doi.org/10.1007/s11172-017-1982-6> (accessed 20 May 2022).
  25. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, vol. 166, pp. 3–19. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.054> (accessed 20 May 2022).
  26. Gu Y., Wang X., Qin Z., Mintova S., Liu X. Intra-crystalline mesoporous ZSM-5 zeolite by grinding synthesis method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, vol. 306, p. 110437. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110437> (accessed 20 May 2022).
  27. Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews*, 2006, vol. 106, pp. 896–910. Available at: <https://doi.org/10.1021/cr040204o> (accessed 20 May 2022).
  28. Travkina O.S., Kuvatova R.Z., Kutepov B.I., Agliullin M.R., Pavlova I.N. *Granulirovanny tseolit ZSM-5 bez svyazuyushchego i sposob ego polucheniya* [Granulated zeolite ZSM-5 without binder and method for production thereof]. Patent RF, no. 2739350, 2020.
  29. Erofeev V.I., Antonova N.V., Ryabov Yu.V., Korobitsyna L.L. *Sposob polucheniya vysokokremnezemno tseolita tipa ZSM-5* [Method of producing high-silica zeolite of ZSM-5 type]. Patent RF, no. 1527154, 1989.
  30. Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Barabashin Ya.E., Arbusova N.V., Echevskii G.V., Kodenev E.G., Zhuravkov S.P. Deactivation of Molybdenum-Containing Zeolites in the Course of Nonoxidative Methane Conversion. *Kinetics and Catalysis*, 2005, vol. 46, pp. 724–728. Available at: <https://doi.org/10.1007/s10975-005-0128-2> (accessed 20 May 2022).
  31. Breck D.W. *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*. New York, Wiley, 1974. 771 p.
  32. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier, 2007. Available at: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53064-6.X5186-X> (accessed 20 May 2022).
  33. Ma D., Zhang W., Shu Y., Liu X., Xu Y., Bao X. MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels. *Catalysis Letters*, 2000, vol. 66, pp. 155–160. Available at: <https://doi.org/10.1023/A:1019099607029> (accessed 20 May 2022).
  34. Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesia E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2000, vol. 35–36, pp. 495–509. Available at: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00245-0) (accessed 20 May 2022).
  35. Zhou D., Zuo S., Xing S. Methane dehydrogenation and coupling to ethylene over a Mo/HZSM-5 catalyst: a density functional theory study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, vol. 116, pp. 4060–4070. Available at: <https://doi.org/10.1021/jp209037c> (accessed 20 May 2022).
  36. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H., Li Y., Shen W., Xu Y., Bao X. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters*, 2003, vol. 91, pp. 155–167. Available at: <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000007149.48132.5a> (accessed 20 May 2022).
  37. Kikuchi S., Kojima R., Ma H., Bai J., Ichikawa M. Study on Mo/HZSM-5 catalysts modified by bulky aminoalkyl-substituted silyl compounds for the selective methane-to-benzene (MTB) reaction. *Journal of Catalysis*, 2006, vol. 242, pp. 349–356. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.024> (accessed 20 May 2022).
  38. 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 CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> feed switch mode. *Applied Catalysis A: General*, 2017, vol. 530, pp. 12–20. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.016> (accessed 20 May 2022).

39. Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V., Anufrienko V.F., Korobitsyna L.L., Kodenev E.G., Echevskii G.V., Vasenin N.T., Zhuravkov S.P., Matus E.V., Ismagilov Z.R., Parmon V.N. Properties and deactivation of the active sites of an MoZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization: Electron microscopic and EPR studies. *Kinetics and Catalysis*, 2006, vol. 47, pp. 389–394. Available at:

<https://doi.org/10.1134/S0023158406030104> (accessed 20 May 2022).

*Received: 25 May 2022.*

*Reviewed: 25 July 2022.*

#### **Information about the authors**

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

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

**Alina Kh. Ishkildina**, engineer, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences.

**Olga S. Travkina**, Cand. Sc., researcher, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences.

**Rezeda Z. Kuvatova**, Cand. Sc., junior researcher, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences.

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

**Boris I. Kutepov**, Dr. Sc., professor, head of the laboratory, Institute of Petrochemistry and Catalysis Russian Academy of Sciences.