

УДК 541.128:542.97:542.941.7:547.21:549.67

DOI: 10.15372/ChUR2020233

## Получение и исследование свойств Mo/ZSM-5 катализаторов неокислительной конверсии метана на основе цеолитов с микро- и мезопористой структурой

А. А. СТЕПАНОВ, Л. Л. КОРОБИЦЫНА, А. В. ВОСМЕРИКОВ

*Институт химии нефти СО РАН,  
Томск (Россия)**E-mail: stepanov153@yandex.ru*

### Аннотация

Исследовано влияние природы углеродного темплата, используемого при синтезе цеолитов с мезопористой структурой, на их физико-химические свойства. Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа установлено, что природа применяемого при синтезе цеолитов углеродного материала не оказывает влияния на их степень кристалличности, которая для всех цеолитов составляет 100 %. Исследования текстурных характеристик образцов показали, что добавление углеродного материала в реакционную смесь в процессе синтеза цеолита приводит к снижению удельной поверхности и увеличению объема мезопор. Объем микропор при этом изменяется незначительно. Добавление углерода на стадии синтеза цеолита приводит к формированию мезопор, размеры которых составляют 3.5–20.0 нм в случае использования технического углерода и 3.3–8.6 нм при добавлении наноглобулярного углерода. Изучены каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных на основе синтезированных цеолитов, показаны зависимости их активности и стабильности в процессе неокислительной конверсии метана от физико-химических свойств используемых цеолитов. Образование мезопористой структуры в цеолите способствует более равномерному и плотному распределению кластеров молибдена с размерами не более 1 нм в каналах цеолита. Показано, что катализаторы 4.0 % Mo/ZSM-5, полученные на основе цеолитов с мезопористой структурой, проявляют более высокую активность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды по сравнению с катализаторами на основе цеолитов с микропористой структурой. Наибольшая конверсия метана достигается на катализаторе 4.0 % Mo/ZSM-5, приготовленном на основе цеолита, синтезированного с использованием технического углерода.

**Ключевые слова:** цеолит ZSM-5, нанопорошок молибдена, углерод, мезопоры, кислотность, активность, дегидроароматизация метана

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема рационального использования газообразных углеводородов для получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза актуальна для решения экологических вопросов и защиты окружающей среды. Эффективный способ переработки природного и попутного нефтяного газов, основной компонент которых – метан, заключается в их превращении в ароматические углеводороды в

присутствии бифункциональных цеолитных катализаторов. Наиболее высокую активность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды проявляет каталитическая система Mo/ZSM-5 [1–3]. Однако узкие каналы цеолитов затрудняют процессы массопереноса, что приводит к быстрому коксообразованию и падению активности катализаторов. Один из путей повышения стабильности работы Mo/ZSM-5 катализаторов – создание вторичной мезопористой структуры в

цеолите [4]. Наличие мезопор с диаметром 2–50 нм способствует равномерному распределению молибдена в объеме цеолита и облегчает процессы диффузии образующихся ароматических соединений к поверхности катализатора, повышая его активность и стабильность.

В настоящей работе приведены результаты исследований по влиянию природы углеродного темплата, используемого при синтезе цеолита, на физико-химические и каталитические свойства полученной Mo/ZSM-5 системы в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолиты с микро- и мезопористой структурой получали методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей состава:  $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.4\text{R} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot 2209\text{H}_2\text{O} \cdot 1\text{C}$ , где R – гексаметилендиамин. В качестве источника кремния при синтезе цеолитов использовали жидкое стекло (19.0 %  $\text{SiO}_2$ , 7.2 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), а в качестве углеродного темплата – технический ( $\text{C}_\tau$ ) и наноглобулярный углерод ( $\text{C}_\text{н}$ ). Технический углерод марки П354 произведен в Центре новых химических технологий Федерального исследовательского центра “Институт катализа СО РАН” (Омск) и обладает следующими характеристиками: удельная поверхность  $110 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор  $0.034 \text{ см}^3/\text{г}$ ; элементный состав, %: С 96.4, О 2.5, S 0.5, N 0.3, H 0.3. Частицы углерода однородны по своему составу, имеют глобулярную форму с размерами 30–60 нм. Технический углерод предварительно активировали перед использованием в течение 1 ч при перемешивании в р-ре 1 М NaOH при комнатной температуре, после чего высушивали при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . Наноглобулярный углерод получен в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (Новосибирск) методом импульсного газодетонационного синтеза; его удельная поверхность составляет не менее  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ , частицы углерода однородны по своему составу и имеют размер 20–36 нм. Углеродные темплаты добавляли в реакционную смесь в количестве 1.0 мас. %. Полученную суспензию перемешивали в течение 0.5 ч, помещали в автоклав и проводили синтез при температуре  $170\text{--}175 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 сут. Затем твердую фазу отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до pH 6–7 и высушивали при температуре  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 4 ч. Для удаления темплатов синтези-

рованные цеолиты прокачивали на воздухе при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Для перевода цеолита из натриевой в аммонийную форму проводили декатионирование 25 %-м водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при температуре  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК-спектры образцов записывали с использованием ИК-Фурье спектрофотометра Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation, США) в области  $400\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ . Рентгенофазовый анализ цеолитов проводили на дифрактометре D8 DISCOVER (Bruker, Германия) в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ . Степень кристалличности образцов определяли по методике, описанной в [5].

Катализаторы 4.0 % Mo/ZSM-5 готовили методом твердофазного смешения цеолитов в  $\text{NH}_4$ -форме, синтезированных в присутствии  $\text{C}_\tau$  или  $\text{C}_\text{н}$ , с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [6]. Средний размер частиц Mo составляет 70 нм. Полученные смеси прокачивали в муфельной печи при температуре  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Оценку параметров пористой структуры и определение удельной поверхности ( $S$ ) образцов осуществляли на автоматизированном газодесорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, США). Удельная поверхность цеолитов рассчитывалась по изотермам низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ).

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить силу и концентрацию кислотных центров.

Морфологию кристаллов цеолитов изучали с использованием растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420 (Carl Zeiss, Германия).

Структуру катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) с использованием электронного микроскопа атомного разрешения JEM-2200FS (JEOL, Япония).

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.99 об. %) проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ , атмосферном давлении и объемной скорости подачи исходного сырья  $1000 \text{ ч}^{-1}$ . Объем загружаемого в кварцевый реактор катализатора составлял  $1.0 \text{ см}^3$ , размер его гранул –  $0.5\text{--}$

1.0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии каждые 40 мин работы катализатора. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся продуктов реакции.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования полученных цеолитов методами ИК-спектроскопии и РФА показали, что природа углеродного материала, используемого при синтезе, не оказывает влияния на их структуру и степень кристалличности. Все полученные образцы относятся к цеолиту структурного типа ZSM-5 и имеют кристалличность, равную 100 %.

В табл. 1 приведены кислотные характеристики цеолитов, синтезированных с применением различных углеродных материалов, а также Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе. Видно, что для мезопористого цеолита, синтезированного с использованием  $C_n$ , температурные максимумы десорбции аммиака имеют более высокие значения (250 и 470 °С) по сравнению с параметрами для мезопористого цеолита, синтезированного с добавлением  $C_T$  (245 и 465 °С), что указывает на более высокую силу его кислотных центров. При этом концентрация сильных кислотных центров для цеолитов, синтезированных с различным источником углерода, отличается незначительно и составляет 380 и 387 мкмоль/г для катализаторов ZSM-5 +  $C_T$  и ZSM-5 +  $C_n$  соответственно. Добавление Мо к мезопористым цеолитам приводит к снижению как силы, так и концентрации

ТАБЛИЦА 1

Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов на их основе

Образец	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
ZSM-5	235	480	753	388	1141
ZSM-5 + $C_T$	245	465	777	380	1157
ZSM-5 + $C_n$	250	470	834	387	1221
4.0 % Мо/ZSM-5 + $C_T$	225	460	810	315	1125
4.0 % Мо/ZSM-5 + $C_n$	232	465	843	256	1099

Примечание.  $T_I$  и  $T_{II}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков десорбции аммиака соответственно;  $C_I$  и  $C_{II}$  – концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно;  $C_{\Sigma}$  – суммарная концентрация кислотных центров.

ТАБЛИЦА 2

Текстульные характеристики цеолитов

Образец	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{мезо}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{общ}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{микро}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{мезо}$ , см <sup>3</sup> /г
ZSM-5	323	66	0.20	0.18	0.02
ZSM-5 + $C_T$	287	94	0.23	0.15	0.08
ZSM-5 + $C_n$	297	92	0.24	0.17	0.07

Примечание.  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность, определенная методом БЭТ;  $S_{мезо}$  – удельная поверхность мезопор;  $V_{общ}$  – общий объем пор;  $V_{микро}$ ,  $V_{мезо}$  – объем микро- и мезопор соответственно.

сильных кислотных центров из-за миграции молибдена в каналы цеолита и взаимодействия с бренстедовскими кислотными центрами [7]. Наиболее существенное снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается для катализатора Мо/ZSM-5, синтезированного с использованием  $C_n$ .

Исследования текстурных характеристик катализаторов приведены в табл. 2. Наибольшая удельная поверхность наблюдается для исходного цеолита ZSM-5 и составляет 323 м<sup>2</sup>/г. Добавление углеродных материалов в реакционную смесь в процессе синтеза цеолитов приводит к снижению в обоих случаях удельной поверхности, но в то же время к увеличению объема мезопор по сравнению с исходным ZSM-5 с 0.02 до 0.07 см<sup>3</sup>/г при использовании  $C_n$  и с 0.02 до 0.08 см<sup>3</sup>/г при использовании  $C_T$  соответственно. Объем микропор при этом незначительно снижается.

На рис. 1 представлены данные по распределению мезопор в синтезированных цеолитах. При добавлении углеродного материалы на стадии синтеза цеолита образуются мезопоры, размеры которых составляют 3.5–20.0 нм (в случае использования  $C_T$ ) и 3.3–8.6 нм (в случае  $C_n$ ).

На рис. 2 приведены ПЭМБВР-изображения Мо/ZSM-5 катализаторов, полученных на основе цеолитов с микро- и мезопористой структурой, проработавших в реакции дегидроароматизации метана в течение 380 мин. На снимках наблюдаются различия в распределении активных фаз в катализаторах. Для катализатора на основе мезопористого цеолита наблюдаются мелкие кластеры частиц Мо с размером ~1 нм в каналах цеолита и частицы размерами до 10 нм на его поверхности (см. рис. 2, а). В катализаторе с мезопористой структурой присутствуют кластеры частиц Мо размером ~1 нм с очень плотным расположением в каналах цеолита и частицы размером до 10 нм на поверхности (см.

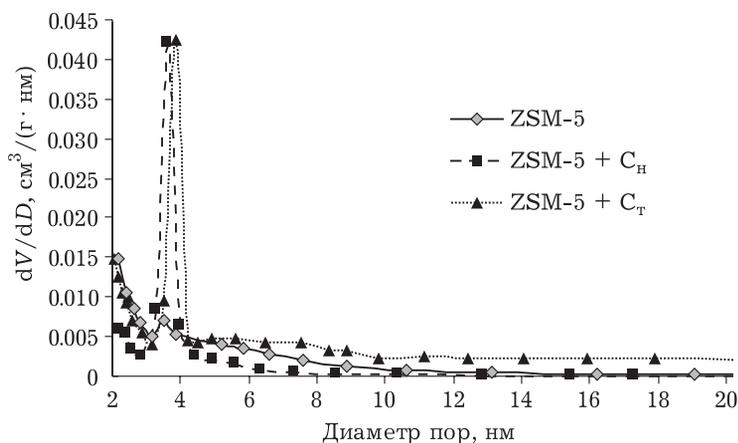


Рис. 1. Распределение мезопор в цеолитах, синтезированных с различным углеродным шаблоном. Содержание шаблонов C<sub>н</sub> и C<sub>т</sub> – 1 мас. %.

рис. 2, б), что свидетельствует о более равномерном распределении молибдена в объеме образца.

Рис. 3 иллюстрирует влияние природы углеродного шаблола, используемого для формирования мезопористой структуры в цеолитах, на каталитические свойства приготовленных на их основе Mo/ZSM-5 систем в процессе дегидроароматизации метана. Видно, что наиболее высокую активность проявил катализатор, полученный на основе цеолита, при синтезе которого использовался C<sub>т</sub> (см. рис. 3, а). Наибольшая конверсия метана наблюдается в первые 20 мин реакции в присутствии образца Mo/ZSM-5 + C<sub>т</sub> и составляет 12.3 %. Активность образца Mo/ZSM-5 + C<sub>н</sub> незначительно превышает активность исходного катализатора Mo/ZSM-5 и составляет 11.3 %. Для всех образцов в ходе про-

текания реакции дегидроароматизации метана степень превращения метана снижается. В то же время активность катализатора, полученного на основе цеолита, синтезированного с использованием технического углерода, сохраняется более высокой в течение всего времени испытаний по сравнению с другими катализаторами.

Более высокую активность катализатора Mo/ZSM-5 + C<sub>т</sub> по сравнению с катализатором Mo/ZSM-5 + C<sub>н</sub> можно объяснить различием в распределении пор по размеру. Так, цеолит, синтезированный с использованием C<sub>т</sub>, характеризуется наличием мезопор с размерами 3.5–20 нм, а в цеолите, полученном с использованием C<sub>н</sub>, присутствуют мезопоры размером 3.3–8.6 нм.

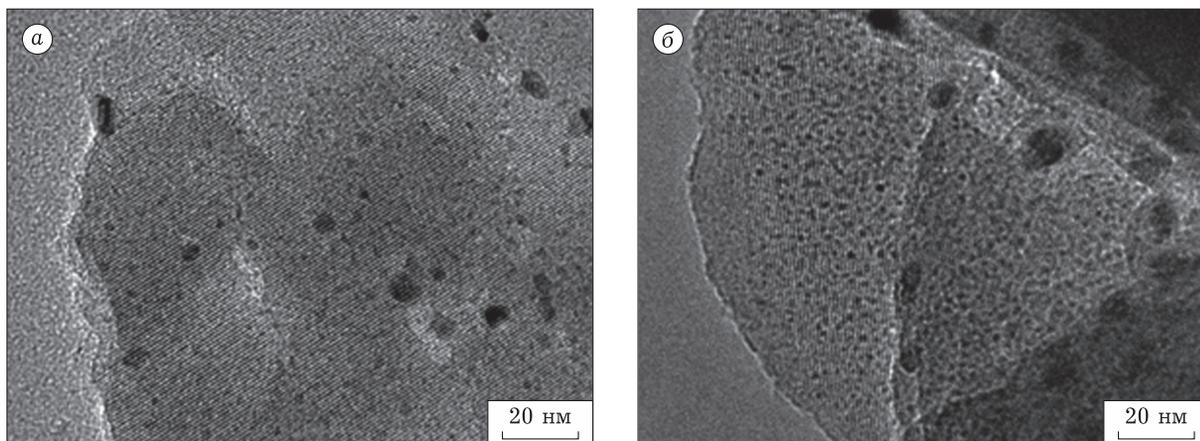


Рис. 2. ПЭМВР-изображения 4.0 % Mo/ZSM-5 катализаторов, полученных на основе цеолитов с микро- (а) и мезопористой (б) структурой, после реакции дегидроароматизации метана.

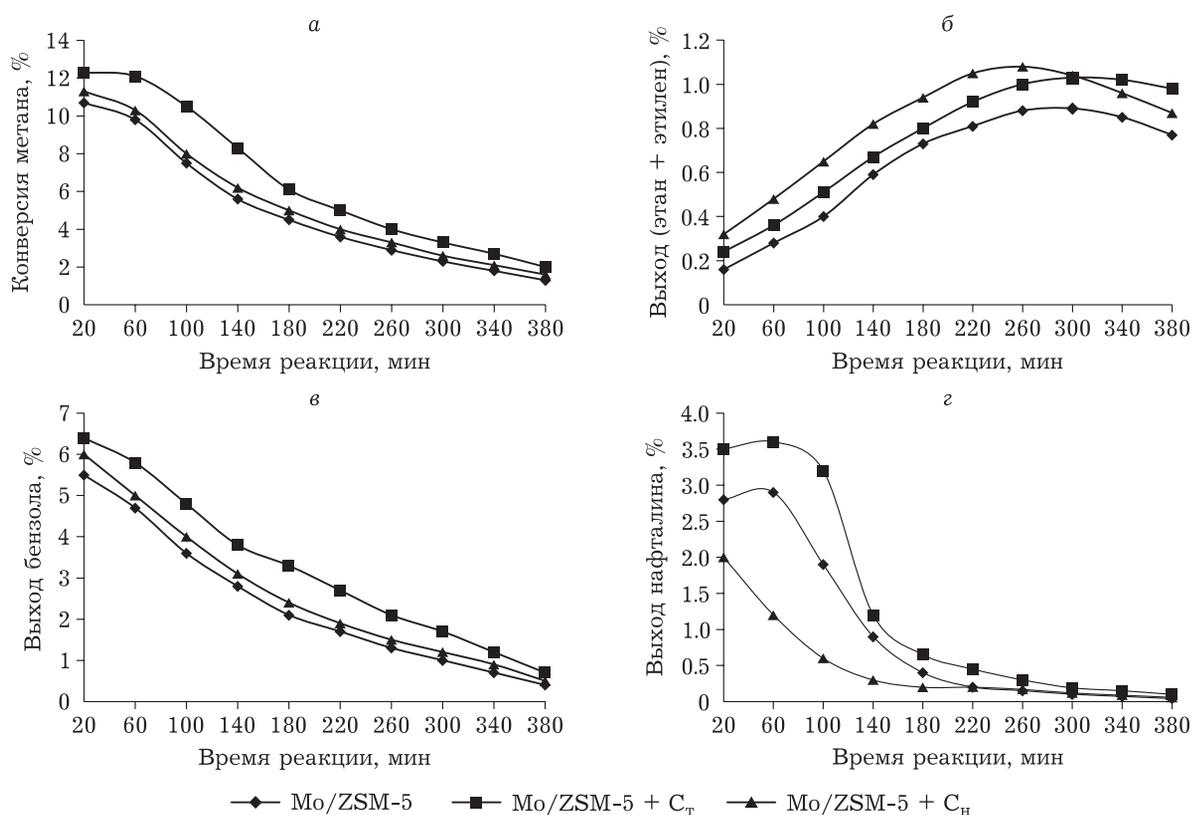


Рис. 3. Изменение конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), выхода бензола (в) и нафталина (г) со временем работы катализатора 4.0 % Mo/ZSM-5, полученного на основе синтезированных с различным углеродным темплатом цеолитов. Содержание темплатов C<sub>H</sub> и C<sub>T</sub> – 1 мас. %.

Анализ газообразных продуктов, образующихся при превращении метана на Mo/ZSM-5 катализаторах с микро- и мезопористой структурой, показал, что в их составе присутствуют этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1.1 % (см. рис. 3, б). Наибольший выход газообразных продуктов наблюдается на катализаторе Mo/ZSM-5 + C<sub>H</sub> и достигает 1.08 % за 260 мин реакции.

В составе жидких продуктов превращения метана содержатся преимущественно бензол и нафталин, при этом выход бензола существенно превышает выход нафталина. Наибольшее количество бензола и нафталина образуется на катализаторе Mo/ZSM-5 + C<sub>T</sub> и за 20 мин реакции составляет 6.4 и 3.5 % соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе цеолитов с микро- и мезопористой системой получены катализаторы 4.0 % Mo/ZSM-5 неокислительной конверсии метана. Показано влияние природы углеродного темплата, используемого при синтезе цеолитов, на их тек-

турные и кислотные характеристики. При этом добавление углеродного темплата не влияет на степень кристалличности полученных цеолитов. Установлено, что добавление углеродного темплата в реакцию смесь в процессе синтеза цеолитов приводит к увеличению общего объема пор вследствие увеличения мезопор с 0.02 до 0.08 см<sup>3</sup>/г и с 0.02 до 0.07 см<sup>3</sup>/г для цеолитов, приготовленных с использованием технического и наноглобулярного углерода соответственно. Показаны различия в распределении активной фазы молибдена в Mo/ZSM-5 катализаторах, полученных на основе микро- и мезопористого цеолитов. Для Mo/ZSM-5 катализатора на основе мезопористого цеолита наблюдаются кластеры размером ~1 нм с очень плотным расположением в каналах цеолита. Благодаря созданию мезопористой структуры в синтезированных цеолитах удается улучшить равномерность распределения активного компонента и повысить активность и стабильность полученных на их основе Mo/ZSM-5 катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.1), финансируе-

мого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydroaromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // *Appl. Catal. A: General*. 1999. Vol. 188. P. 53–67.
- 2 Spivey J. J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 792–803.
- 3 Carakaya C., Zhu H., Kee R. J. Kinetic modeling of methane dehydroaromatization chemistry on Mo/Zeolite catalysts in packed-bed reactors // *Chem. Engineering Sci.* 2015. Vol. 123. P. 474–486.
- 4 Liu H., Yang S., Hu J., Shang F., Li Z., Xu C., Guan J., Kan Q. A comparison study of mesoporous Mo/H-ZSM-5 and conventional Mo/H-ZSM-5 catalysts in methane non-oxidative aromatization // *Fuel Proces. Tech.* 2012. Vol. 96. P. 195–202.
- 5 Shukla D. B., Pandya V. P. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1989. Vol. 44. P. 147–154.
- 6 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1988. 199 с.
- 7 Borry R. W., Kim Y. H., Huffsmith A., Reimer J. A., Iglesia E. Structure and density of Mo and acid sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts for nonoxidative methane conversion // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. P. 5787–5796.