

УДК 665.632:544.344:544.47:547.52

НЕОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА Мо-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ

Коробицына Людмила Леонидовна,

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Козлов Владимир Валерьевич,

канд. хим. наук, науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

Восмерилов Александр Владимирович,

д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией каталитической переработки легких углеводородов ИХН СО РАН, заместитель директора по научной работе Института химии нефти СО РАН, Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Ужесточение вводимых санкций за сжигание природного и попутного нефтяного газов в условиях промысла диктует необходимость разработки новых технологий экологически безопасной утилизации газообразных углеводородов. Одним из рассматриваемых альтернативных методов утилизации природных углеводородных газов является процесс неокислительной конверсии метана, основного их компонента, с получением ценных ароматических углеводородов. Разработка каталитических систем этого процесса является актуальной задачей нефтегазопереработки.

Цель работы: исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Мо-содержащего катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Методы исследования: синтезированы цеолиты на основе различных темплатов (гексаметилендиамин, бикарбонат аммония, полиэтиленполиамин); на основе полученных цеолитов методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком молибдена получены бифункциональные каталитические системы; методами рентгеновского структурного анализа, ИК-спектроскопии, атомно-абсорбционного анализа, низкотемпературной десорбции азота, РЭМ, ТПД аммиака изучены физико-химические характеристики катализаторов; неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,9 %) проводили в установке проточного типа при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Результаты: С использованием наноразмерного порошка Мо получены Мо-содержащие цеолитные катализаторы для процесса неокислительной конверсии метана. Показано влияние природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолитов, на активность и стабильность Мо-содержащих катализаторов. Установлено, что наиболее высокую активность и стабильность проявляет Мо-содержащий катализатор, полученный с использованием цеолита, синтезированного с гексаметилендиамин в качестве структурообразующей добавки. Показано, что различия в каталитической активности полученных катализаторов обусловлены кислотными и структурными характеристиками цеолитов, используемых в качестве носителя для приготовления Мо-содержащих систем.

Ключевые слова:

Неокислительная конверсия метана, цеолиты, наноразмерные порошки металлов, катализ.

Введение

Поиск путей рационального использования природных углеводородных газов, основным компонентом которых является метан, имеет актуальное значение, так как в настоящее время в России большая часть этих газов используется как топливо для получения тепла и электроэнергии или просто уничтожается путем сжигания в факельных установках на месторождениях с небольшими запасами углеводородного сырья, удаленных от основных транспортных и трубопроводных магистралей или расположенных в труднодоступных регионах страны. Особый интерес представляет процесс прямой неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды без участия кислорода. В 1993 г. китайскими учеными впервые для этого

процесса был предложен молибденсодержащий катализатор на основе цеолита типа HZSM-5 [1]. В настоящее время изучению этого процесса уделяется большое внимание, т. к. разработка научных основ прямой конверсии метана в ценные химические продукты открывает возможность для создания эффективной каталитической технологии переработки природного и попутного газов. В качестве носителя для катализаторов процесса превращения метана исследован широкий круг цеолитов различного структурного типа (ZSM-8, ZSM-11, MCM-41, MCM-22, HSAPO-34, FSM-16 HY и др.) [2–6], а в качестве активных компонентов использованы следующие металлы: Mo, W, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ga и др. [7–10]. Установлено, что наиболее активными в данном процессе являются Mo/ZSM-5

катализаторы, которые получают в основном методом пропитки цеолита ZSM-5 раствором парамolibдата (гептамolibдата) аммония [11–14]. Помимо пропитки для приготовления Мо-содержащих катализаторов используют метод твердофазного синтеза, когда цеолит смешивают либо с оксидом Мо, либо с его солью, а затем прокаливают. Показано, что катализаторы, полученные твердофазным синтезом, могут быть как менее, так и более активными в процессе превращения метана в ароматические углеводороды, чем образцы, полученные методом пропитки. Основной причиной различия в активности Мо/ZSM-5 катализаторов, приготовленных различными способами, по мнению авторов работ [15, 16], является различная локализация молибдена в цеолите. Содержание Мо в катализаторах варьируется в диапазоне от 1 до 20 %. Авторами работы [17] показана возможность использования наноразмерного порошка (НПП) Мо для приготовления Мо/ZSM-5 катализаторов, которые отличались повышенной активностью и стабильностью по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки или твердофазного смешения с обычным оксидом Мо.

Общепринятым среди исследователей считается, что Мо/ZSM-5 катализатор конверсии метана имеет бифункциональную природу, когда активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита [18]. Поэтому природа цеолита, используемого в качестве носителя для приготовления Мо/ZSM-5 катализатора, содержание модифицирующего элемента и способ приготовления катализатора являются основными факторами, определяющими его активность и стабильность в данном процессе [19, 20].

Целью настоящей работы явилось исследование влияния способа получения цеолита структурного типа ZSM-5, используемого в качестве носителя для приготовления Мо-содержащего катализатора, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Экспериментальная часть

Высококремнеземные цеолиты с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ были получены методом гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей согласно методике, подробно описанной в работе [21]. В качестве структурообразующей добавки (темплата) использовались гексаметилендиамин (ГМДА), бикарбонат аммония (БКА) и полиэтиленполиамин (ПЭПА). Реакционный гель соответствовал составу: $17,5\text{Na}_2\text{O} \cdot (6,1-9,3)\text{R} \cdot 40\text{SiO}_2 \cdot (2500-3000)\text{H}_2\text{O}$, где R – темплат. Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах в течение 1–6 суток при температуре 175 °С. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной

водой и сушили при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплата полученные образцы прокаливали при 560 °С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Перевод цеолитов в активную H-форму осуществляли декатионированием 25 %-ым водным раствором NH_4Cl в течение 2 ч при 90 °С с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550 °С в течение 6 ч. Качество полученных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры синтезированных цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 2000–400 см^{-1} . Степень кристалличности цеолитов определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [22]. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10–70 градусов. Химический состав цеолитов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Philips». Оценка параметров пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020) («Micromeritics», США). Удельная поверхность рассчитывалась по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота (метод БЭТ). Электронно-микроскопические исследования морфологии кристаллов цеолитов проводили с помощью растрового электронного сканирующего микроскопа LEO-1420. Кислотные свойства образцов исследовали методом термoproграммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их концентрацию.

Катализаторы 4,0 % Мо/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения H-форм синтезированных цеолитов с наноразмерным порошком Мо, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [23]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 540 °С в течение 4 ч в атмосфере воздуха.

Процесс неокислительного превращения метана (степень чистоты 99,9 %) проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 ч^{-1} . Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1,0 см^3 , размер его гранул – 0,5–1,0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками. По данным рентгеноструктурного анализа все образцы соответствуют структуре цеолита типа ZSM-5 и принадлежат к ромбической сингонии [24].

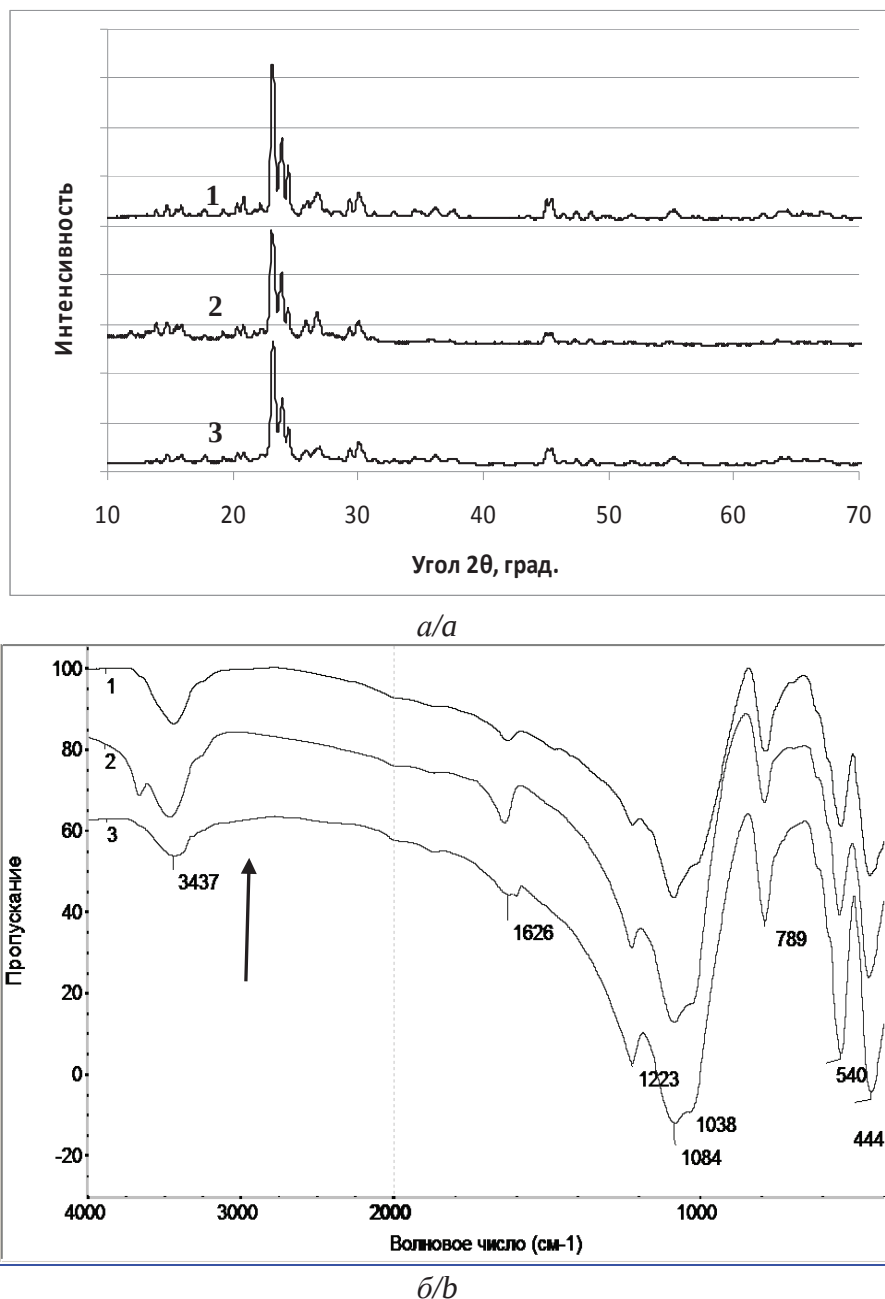


Рис. 1. Рентгенограммы (а) и ИК-спектры (б) цеолитов, синтезированных с ПЭПА (1), БКА (2) и ГМДА (3)

Fig. 1. X-ray patterns (a) and IR-spectra (b) of zeolites synthesized with polyethylenepolyamine (1), ammonium bicarbonate (2) and hexamethylenediamine (3)

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$ каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита. Степень кристалличности образцов оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см^{-1} [22], которая изменялась от 85 до 100 % (табл. 1). Таким образом, несмотря на то, что про-

должительность синтеза и структурообразующие добавки, используемые при синтезе цеолитов, были различны, все полученные образцы относятся к типу цеолита ZSM-5. В то же время цеолит, полученный с использованием гексаметилендиамина, имеет более высокую степень кристалличности по сравнению с образцами, полученными с бикарбонатом аммония и полиэтиленполиамином.

В табл. 1 представлены характеристики Н-форм цеолитов, полученных с использованием различных структурообразователей. Как видно из

приведенных данных, синтезированные цеолиты близки по химическому составу и характеризуются низким содержанием оксида натрия, что очень важно для катализаторов. В то же время цеолит, полученный с использованием ГМДА, имеет более высокую удельную поверхность, объем и средний радиус пор, а также статическую емкость по используемым веществам по сравнению с цеолитами, полученными с БКА и ПЭПА.

Таблица 1. Характеристики цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками

Table 1. Characteristics of zeolites synthesized with different structure-forming additives

Темплат Template	ГМДА Hexamethylenediamine (HMDA)	БКА Ammonium bicarbonate (ABC)	ПЭПА Polyethylenepolyamine (PEPA)
Химический состав, мас. % Chemical composition, % wt.			
Na ₂ O	0,01	0,05	0,05
Al ₂ O ₃	4,3	4,8	4,3
SiO ₂	93,1	91,8	94,6
Другие оксиды*, мас. % Other oxides, % wt.	2,59	3,35	1,05
Удельная поверхность, м ² /г Specific surface, m ² /g	450	423	394
Объем пор, см ³ /г Porosity, cm ³ /g	0,182	0,164	0,166
Средний радиус пор, Å Pore mean radius, Å	12,6	11,4	12,5
Статическая емкость, см ³ /г: Static capacity, cm ³ /g:			
• по воде • water	0,07	0,08	0,07
• по бензолу • benzene	0,17	0,15	0,15
• по гептану • heptane	0,21	0,20	0,19
Степень кристалличности, % Crystallinity, %	100	85	90

*В составе цеолитов в небольших количествах присутствуют MgO, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅.

*Zeolites contain small amounts of MgO, CaO, Fe₂O₃, K₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅.

Исследования кислотных свойств цеолитов, синтезированных с различными структурообразователями, показали, что на термодесорбционных кривых имеются два пика с четко выраженными температурными максимумами, указывающими на наличие двух типов активных центров. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что сила и концентрация кислотных центров полученных цеолитов различна и зависит от типа используемого структурообразователя.

Образцы, синтезированные с ГМДА и ПЭПА, характеризуются более низкой силой и концентрацией кислотных центров обоих типов по сравне-

нию с цеолитом, синтезированным с БКА. Причем концентрация сильных кислотных центров, которые обычно относят к Бренстедовским центрам, синтезированного с БКА цеолита составляет 469 мкмоль/г, что значительно выше, чем для образцов, синтезированных с ГМДА (264 мкмоль/г) и ПЭПА (236 мкмоль/г). Таким образом, различия в кислотных характеристиках цеолитов обусловлены природой структурообразующей добавки, которая оказывает влияние на характер гидролиза источника алюминия, и определяет состояние и распределение атомов алюминия в каркасе цеолитов, что, в конечном итоге, сказывается на их каталитических свойствах.

Таблица 2. Кислотные характеристики цеолитов, синтезированных с различными структурообразующими добавками

Table 2. Acid features of zeolites synthesized with different structure-forming additives

Темплат Template	T _{макс.} , °C T _{max.} , °C		Концентрация, мкмоль/г Concentration, μmole/g		
	T _I	T _{II}	C _I	C _{II}	C _Σ
ГМДА/HMDA	195	440	681	264	945
БКА/ABC	210	460	1016	469	1485
ПЭПА/PEPA	175	440	719	236	955

Примечание: T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_Σ – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма, соответственно.

Note: T_I, T_{II} are the temperatures of maximums of low- and high-temperature peaks on thermal desorption curves; C_I, C_{II} and C_Σ are the concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively.

Из электронно-микроскопических снимков синтезированных цеолитов, представленных на рис. 2, видно, что форма и размер образующихся кристаллов заметно отличаются и зависят от природы структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолитов. Так, частицы цеолита, полученного с использованием ГМДА, довольно однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов с размерами от 3 до 8 мкм. При использовании в качестве структурообразующей добавки бикарбоната аммония наблюдается образование изолированных хорошо ограниченных кристаллов в форме гексагональной призмы с размерами граней 3×4×5 мкм, а также присутствует небольшое количество пластинчатых кристаллов в виде гексагональных призм с высотой 0,1×0,2 мкм. Кристаллы цеолита, полученные с использованием ПЭПА, неоднородны по своему составу и имеют меньшие размеры по сравнению с размерами кристаллов цеолитов, полученных с использованием ГМДА и БКА. Таким образом, природа структурообразователя, используемого в синтезе цеолитов, оказывает существенное влияние на размер и морфологию их кристаллов.

Для получения Mo/ZSM-5 катализаторов используют различные способы введения Мо в цеоли-

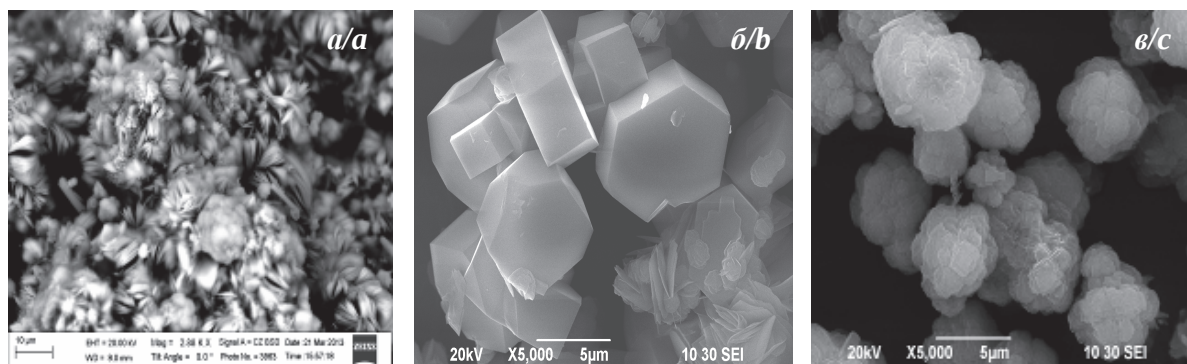


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки цеолитов, синтезированных с ПЭПА (а), БКА (б) и ГМДА (в)

Fig. 2. Electron micrographs of zeolites synthesized with PEPA (a), ABC (b) and HMDA (c)

тную матрицу. Однако имеющиеся в литературе данные о преимуществах тех или иных условий приготовления каталитических систем весьма противоречивы. В начальный период реакции степень превращения метана при 750 °С может изменяться от 6 до 15 % [13]. Ранее нами было показано, что использование НРП Мо для приготовления катализаторов позволяет существенно снизить время индукционного периода реакции конверсии метана и повысить активность катализаторов по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки. Установлено, что оптимальное количество НРП Мо, необходимое для приготовления катализатора, составляет 4,0 мас. % [17]. В результате термообработки механической смеси цеолита и НРП Мо в атмосфере воздуха молибден полностью окисляется до MoO_3 , который затем в условиях проведения процесса восстанавливается метаном до Mo_2C . Считается, что активной фазой Мо-содержащего цеолитного катализатора является карбид Мо, на котором происходит первоначальная активация метана с образованием (CH_x) -поверхностных частиц, и кислотные центры самого цеолита, на которых происходит олигомеризация, дегидроциклизация и конденсация промежуточных продуктов с образованием преимущественно бензола и нафталина.

Электронно-микроскопические исследования и данные рентгеноструктурного анализа образцов Мо/ZSM-5 свидетельствуют о том, что структура цеолита не претерпевает заметных изменений в результате его модификации наноразмерным порошком Мо, а кристалличность несколько снижается.

Результаты испытаний Мо/ZSM-5 катализаторов в процессе конверсии метана приведены на рис. 3. Максимальная конверсия метана (16,1 %) наблюдается на катализаторе Мо/ZSM-5, полученном на основе цеолита, синтезированного с ГМДА, а минимальная (11,3 %) – на цеолите, синтезированном с ПЭПА (рис. 3, а). Причем катализаторы характеризуются более медленным снижением своей активности со временем работы по сравнению с образцом, синтезированным с использованием БКА. Различия в каталитической активности и стабильности связаны как с кислотными характе-

ристиками цеолитов, используемых для приготовления Мо-содержащих систем, так и с различиями в размере и морфологии цеолитных кристаллов. Цеолит, синтезированный с БКА, характеризуется наибольшей силой и концентрацией высокотемпературных кислотных центров, что приводит к быстрому зауглероживанию его поверхности и потере активности.

Анализ состава образующихся газообразных продуктов конверсии метана показывает, что их качественный состав не зависит от природы структурообразователя, используемого для синтеза цеолита. Основными продуктами являются этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1,2 % (рис. 3, б). С ростом продолжительности процесса выход этих углеводородов увеличивается, достигая максимальных значений в интервале времени реакции 220–300 мин., затем образование этана и этилена снижается. Максимальное количество газообразных углеводородов образуется на Мо-содержащем цеолите, синтезированном с БКА.

В составе жидких продуктов конверсии метана содержатся ароматические углеводороды, преимущественно, бензол и нафталин, причем доля бензола превышает количество нафталина (рис. 3, в, г). Соотношение бензол/нафталин изменяется со временем реакции в широких пределах, однако в большинстве случаев оно близко к 2. Наибольшее количество бензола на всех исследуемых катализаторах образуется в первые 20 минут реакции, после чего его концентрация постепенно снижается. Наибольшее количество нафталина в начале процесса образуется на Мо-содержащем цеолите, полученном с БКА. В ходе протекания процесса количество образующегося нафталина снижается на всех образцах, но наиболее резко это происходит на модифицированном цеолите, синтезированном с БКА.

Заключение

Таким образом, установлено, что природа структурообразующей добавки, используемой при синтезе цеолита, оказывает существенное влияние на его физико-химические и кислотные характеристики, а также на каталитические свойства си-

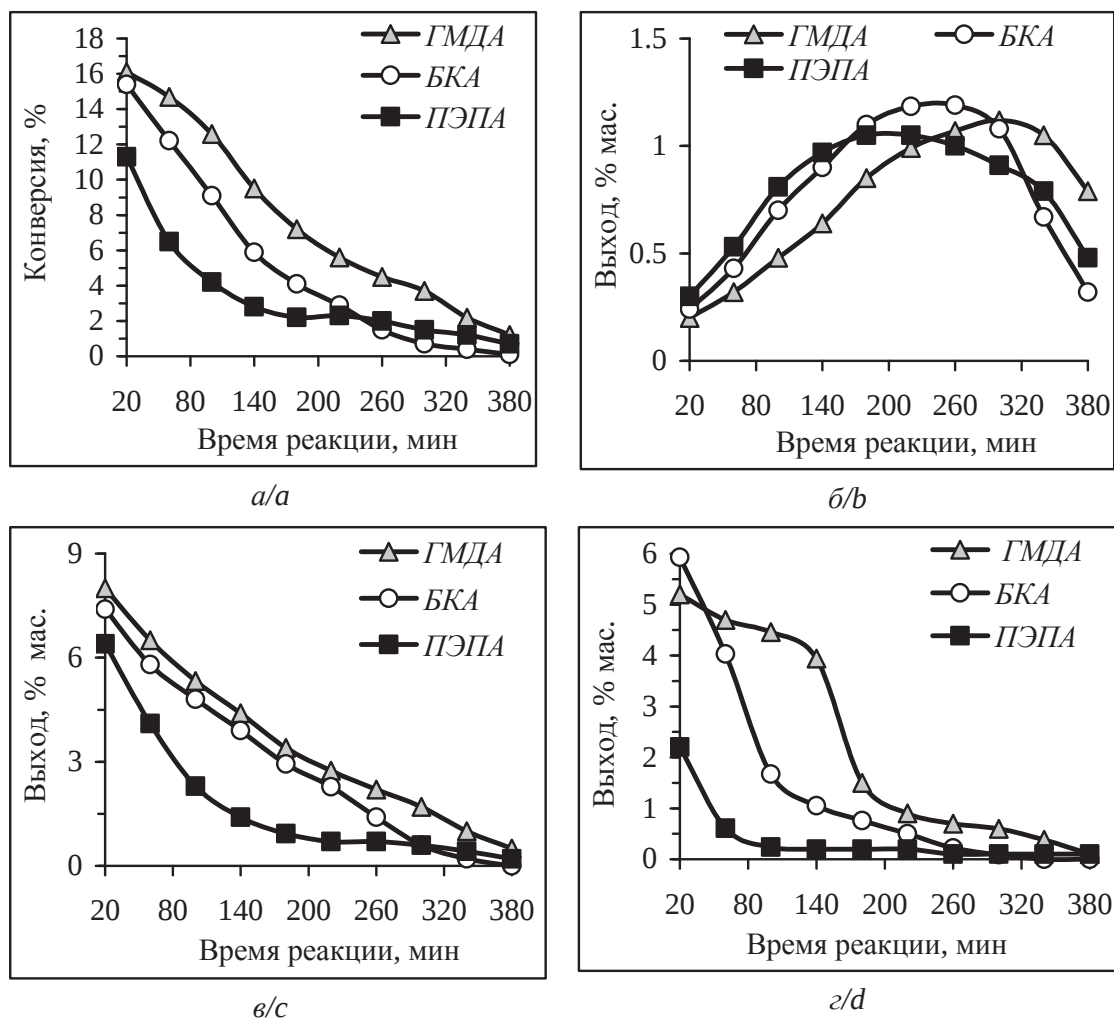


Рис. 3. Изменение конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), выхода бензола (в) и нафталина (г) со временем работы Мо-содержащих цеолитов, полученных с использованием различных структурообразующих добавок

Fig. 3. Change in conversion of methane (a), total yield of ethane and ethylene (b), yield of benzene (c) and naphthalene (d) at functioning of Mo-containing zeolites prepared while using different structure-forming additives

стемы, приготовленной на основе цеолита и НРП молибдена, в процессе неокислительной конверсии метана. Наиболее высокую активность и стабильность в реакции ароматизации метана проявляет Мо-содержащий катализатор, полученный на основе цеолита, синтезированного с гексамети-

лендиамином, а наименьшую активность и стабильность проявляет катализатор, полученный на основе цеолита, синтезированного с полиэтиленполиамином в качестве структурообразователя.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 24.44).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions / L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu // Catal. Lett. – 1993. – V. 21. – P. 35–41.
2. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites / C.-L. Zang, S. Li, Y. Yuan, W.-X. Zhang, T.-H. Wu, L.-W. Lin // Catal. Lett. – 1998. – V. 56. – P. 207–213.
3. Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HMC-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 252. – № 2. – P. 315–329.
4. Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // Appl. Catal. A: General. – 1999. – V. 188. – P. 53–67.
5. Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts / S.-T. Wong, Y. Xu, W. Liu, L. Wang, X. Guo // Appl. Catal. A: General. – 1996. – V. 136. – № 1. – P. 7–17.
6. Nagai M., Nishibayashi T., Omi S. Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion // Appl. Catal. A: General. – 2003. – V. 253. – P. 101–112.
7. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на W-содержащих пентасилах / А.В. Восмеригов,

- Г.В. Ечевский, Л.Л. Коробицына, Н.В. Арбузова, Е.Г. Коде-
нев, Л.М. Величина, С.П. Журавков // Кинетика и катализ. –
2007. – Т. 48. – № 3. – С. 432–437.
8. Tan P.L., Au C.T., Lai S.Y. Methane dehydrogenation and aroma-
tization over 4 wt. % Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant //
Catal. Lett. – 2006. – V. 112. – P. 239–245.
9. Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated
HZSM-5 catalysts / J.-F. Liu, L. Jin, Y. Liu, Y.-S. Qi // Catal.
Lett. – 2008. – V. 125. – P. 352–358.
10. Nor Aishah Saidina Amin, Didi Dwi Anggoro. Characterization
and activity of Cr, Cu and Ga modified ZSM-5 for direct conver-
sion of methane to liquid hydrocarbons // Journal of Natural Gas
Chemistry. – 2003. – V. 12. – P. 123–134.
11. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics
over molybdenum/HZSM-5 catalyst / L. Chen, L. Lin, Z. Xu,
X. Li, T. Zhang // J. Catal. – 1995. – V. 157. – № 1. –
P. 190–200.
12. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 ze-
olite catalysts / Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, M. Xie // Catal.
Lett. – 1995. – V. 30. – P. 135–149.
13. Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of
Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene //
J. Catal. – 1997. – V. 169. – № 1. – P. 347–358.
14. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-
based catalysts / F. Solymosi, A. Csereny, A. Szoke, T. Bansagi,
A. Oszko // J. Catal. – 1997. – V. 165. – № 2. – P. 150–161.
15. Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aro-
matics on Mo/H-ZSM5: Structure of molybdenum species in wor-
king catalysts // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – № 2. –
P. 506–513.
16. Conversion of methane to benzene over transition metal ion
ZSM-5 zeolites: I. Catalytic Characterization / B.M. Weskhuysen,
D. Wang, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford // J. Catal. – 1998. –
V. 120. – № 2. – P. 338–346.
17. Способ получения молибденосодержащих цеолитных катализа-
торов неокислительной конверсии метана: пат. РФ
№ 2271863 C1; заявл. 16.08.04; опубл. 20.03.06. – Бюл. № 8
(П ч.). – 4 с.
18. Su L., Xu Y., Bao X. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 ca-
talysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative
condition // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2002. – V. 11. –
P. 18–27.
19. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации мета-
на / Н.А. Мамонов, Е.В. Фадеева, Д.А. Григорьев, М.Н. Ми-
хайлов, Л.М. Кустов, С.А. Алхимов // Успехи химии. –
2013. – № 82 (6). – С. 567–585.
20. Recent progress in methane dehydroaromatization: from labora-
tory curiosities to promising technology / S. Ma, X. Guo, L. Zhao,
S. Scott, X. Bao // J. of Energy Chemistry. – 2013. – V. 22. –
P. 1–20.
21. Величина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В. Синтез,
кислотные и каталитические свойства высококремнеземных
цеолитов типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. –
2005. – № 10. – С. 32–35
22. Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda J. Estimation of crystalline
phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy // J. Chem.
Tech. Biotechnol. – 1989. – V. 44. – P. 147–154.
23. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получе-
ния и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1988. – 200 с.
24. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. –
82 с.

Поступила 10.06.2014 г.

UDC 665.632:544.344:544.47:547.52

NON-OXIDATIVE METHANE CONVERSION OVER Mo-CONTAINING ZEOLITES

Lyudmila L. Korobitsyna,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskyy prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Vladimir V. Kozlov,

Cand. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskyy prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

Aleksandr V. Vosmerikov,

Dr. Sc., Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskyy prospect, Tomsk, 634021, Russia. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

The regulations on burning natural and oil-gas in the production site are becoming more severe, which calls for new environmentally-friendly technologies of recycling gaseous hydrocarbons. An alternative method of natural gas utilization is a non-oxidative conversion of methane, the main natural gas component, into useful aromatic hydrocarbons. The development of new catalytic systems for conversion is an urgent task for oil and gas industry.

The aim of the work is to study the effect of the process of producing ZSM-5 structure zeolite being used as a support for preparing Mo-containing catalyst on its physical-chemical and catalytic properties in non-oxidative conversion of methane into aromatic hydrocarbons.

Methods of investigation: the zeolites under study were synthesized using different templates (hexamethylenediamine, ammonium bicarbonate, and polyethylenepolyamine). The bifunctional catalytic systems were produced from the resulting zeolites by dry mechanical mixing with nano-sized electroexplosive molybdenum powders. Their physical-chemical characteristics were investigated by the methods of X-ray structure analysis, IR- spectroscopy, atomic absorption analysis, low-temperature nitrogen desorption, SEM and temperature-programmed desorption of ammonia. The non-oxidative conversion of methane (99,9 % purity) was performed in a flow reactor at 750 °C at a feed space velocity of 1000 h⁻¹ and atmospheric pressure. The reaction products were analyzed by gas chromatography.

Results: The Mo-containing zeolite catalysts for non-oxidative methane conversion have been produced using nano-sized Mo powder. The paper demonstrates the effect of the nature of the structure-forming additive used in the synthesis of zeolites on the activity and stability of Mo-containing catalysts. It was found out that the highest activity and stability were exhibited by the Mo-containing catalyst prepared using a zeolite synthesized with hexamethylenediamine (GMDA) as a structure-forming additive. It was shown that the differences in catalytic reactivity of the resulting catalysts are caused by the acid and structural characteristics of the zeolites used as carriers for preparing Mo-containing systems.

Key words:

Non-oxidative methane conversion, zeolites, metal nanopowders, catalysis.

The paper was supported by the program of the RAS Presidium (project no. 24.44).

REFERENCES

- Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Lett.*, 1993, vol. 21, pp. 35–41.
- Zang C.-L., Li S., Yuan Y., Zhang W.-X., Wu T.-H., Lin L.-W. Aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo-based catalysts supported on different types of zeolites. *Catal. Lett.*, 1998, vol. 56, pp. 207–213.
- Shu Y., Ohnishi R., Ichikawa M. Improved methane dehydrocondensation reaction on HMC-22 and HZSM-5 supported rhenium and molybdenum catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 2003, vol. 252, no. 2, pp. 315–329.
- Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Appl. Catal. A: General*, 1999, vol. 188, pp. 53–67.
- Wong S.-T., Xu Y., Liu W., Wang L., Guo X. Methane activation without using oxidants over supported Mo catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 1996, vol. 136, no. 1, pp. 7–17.
- Nagai M., Nishibayashi T., Omi S. Molybdenum carbides and carbonaceous carbons on Mo/Al-FSM16 for methane conversion. *Appl. Catal. A: General*, 2003, vol. 253, pp. 101–112.
- Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L., Arbuzova N.V., Kodenev E.G., Velichkina L.M., Zhuravkov S.P. Neokislitel'naya konversiya metana v aromaticheskie uglevodorody na W-soderzhashchih pentasilakh [Nonoxidizing conversion of methane into aromatic hydrocarbons on W-containing pentasils]. *Kinetika i kataliz*, 2007, vol. 48, no. 3, pp. 432–437.
- Tan P.L., Au C.T., Lai S.Y. Methane dehydrogenation and aromatization over 4 wt. % Mn/HZSM-5 in the absence of an oxidant. *Catal. Lett.*, 2006, vol. 112, pp. 239–245.
- Liu J.-F., Jin L., Liu Y., Qi Y.-S. Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated HZSM-5 catalysts. *Catal. Lett.*, 2008, vol. 125, pp. 352–358.
- Nor Aishah Saidina Amin, Didi Dwi Anggoro. Characterization and activity of Cr, Cu and Ga modified ZSM-5 for direct conversion of methane to liquid hydrocarbons. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2003, vol. 12, pp. 123–134.
- Chen L., Lin L., Xu Z., Li X., Zhang T. Dehydro-oligomerization of methane to ethylene and aromatics over molybdenum/HZSM-5 catalyst. *J. Catal.*, 1995, vol. 157, no. 1, pp. 190–200.
- Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.*, 1995, vol. 30, pp. 135–149.

13. Wang D., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene. *J. Catal.*, 1997, vol. 169, no. 1, pp. 347–358.
14. Solymosi F., Csereny A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts. *J. Catal.*, 1997, vol. 165, no. 2, P. 150–161.
15. Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM5: Structure of molybdenum species in working catalysts. *J. Phys. Chem. B.*, 2001, vol. 105, no. 2, pp. 506–513.
16. Weskhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: I. Catalytic Characterization. *J. Catal.*, 1998, vol. 120, no. 2, pp. 338–346.
17. Vosmerikov A.V., Arbuzova N.V., Korobitsyna L.L., Echevskii G.V., Kodenev E.G., *Sposob polucheniya molibdenso-derzhashchikh tseolitnykh katalizatorov neokislitel'noy konversii metana* [The method of obtaining Mo-containing zeolite catalysts of nonoxidizing conversion of methane]. Patent RF no. 2271863 S1, 2006.
18. Su L., Xu Y., Bao X. Study on bifunctionality of Mo/HZSM-5 catalysts for methane dehydro-aromatization under non-oxidative condition. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2002, vol. 11, pp. 18–27.
19. Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoryev D.A., Mikhailov M.N., Kustov L.M., Alkhimov S.A. Metal-tseolitnye katalizatory degidroaromatizatsii metana [Metal-zeolite catalysts of methane dehydroaromatization]. *Uspekhi khimii*, 2013, no. 82 (6), pp. 567–585.
20. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. of Energy Chemistry*, 2013, vol. 22, pp. 1–20.
21. Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V. Sintez, kislotnye i kataliticheskie svoystva vysokokremnezemnykh tseolitov tipa ZSM-5 [Synthesis, acidic and catalytic properties of high-silica zeolites of ZSM-5 type]. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2005, no. 10, pp. 32–35.
22. Dipak B. Shukla, Viomesh P. Panda J. Estimation of crystalline phase in ZSM-5 zeolites by infrared spectroscopy. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1989, vol. 44, pp. 147–154.
23. Gusev A.I. *Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoystva* [Nano-crystalline materials: methods of obtaining and properties]. Yekaterinburg, UrO RAN Publ., 1988. 200 p.
24. Brek D. *Tseolitovye molekulyarnye sita* [Zeolite molecular sieves]. Moscow, Mir Publ., 1976. 82 p.

Received: 10 June 2014.