

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)

На правах рукописи



МИХАЙЛОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МЕТАЛЛ-ЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С МЕЗОПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ
ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В
АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

02.00.15 – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Михайлов Михаил Николаевич

Москва – 2017

Оглавление

Введение	5
Глава 1 Литературный обзор	11
1.1 Роль структуры цеолита в селективном превращении метана в ароматические углеводороды и влияние условий кристаллизации на получение цеолитов с заданными свойствами	12
1.1.1 Цеолитные носители катализаторов ароматизации метана	12
1.1.2 Влияние условий кристаллизации цеолитов на их размер и морфологию	19
1.2 Способы создания регулярной мезопористой структуры цеолитов	26
1.2.1 Регулярные мезопористые силикалиты	28
1.2.2 Способы постсинтетического модифицирования цеолитов с получением мезопористой структуры	30
1.2.3 Создание мезопор в цеолитах посредством введения различных темплатов на этапе кристаллизации	37
1.3 Активные компоненты катализаторов ароматизации метана	44
1.4 Выводы.....	46
Глава 2 Экспериментальная часть	48
2.1 Методики синтеза цеолитных носителей	48
2.1.1 Методика получения водородной формы коммерческого цеолита ZSM-5.....	48
2.1.2 Методика синтеза микропористых мелкокристаллических цеолитов типа MFI..	48
2.1.3 Методика синтеза микропористых крупнокристаллических цеолитов типа MFI50	
2.1.4 Методики синтеза мезопористых крупнокристаллических цеолитов типа MFI ..	50
2.1.5 Методика проведения ионного обмена Na-формы ZSM-5	52
2.2 Методика синтеза катализаторов	52
2.3 Синтезированные цеолиты, катализаторы и их условные обозначения	52
2.4 Исследование каталитических свойств образцов в реакции ароматизации метана....	53
2.4.1 Методика проведения каталитического теста	53
2.4.2 Каталитическая лабораторная установка.....	54
2.4.3 Анализ исходных веществ и состава продуктов реакции	56

2.4.4 Методика расчета основных показателей работы катализаторов	58
2.5 Методики проведения физико-химических исследований	Ошибка! Залкада не определена.
2.5.1 Рентгенофазовый анализ	59
2.5.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия	59
2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия	60
2.5.4 Азотная порометрия.....	60
2.5.5 ИК-спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS)	60
2.5.6 Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH ₃).....	61
2.5.7 ЯМР-спектроскопия.....	61
2.5.8 РФЭ-спектроскопия	62
2.5.9 Температурно-программированное окисление	62
2.5.10 Термогравиметрический анализ в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией	63
2.5.11 ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения.....	63
Глава 3. Результаты и обсуждение	64
3.1 Термодинамический анализ возможности проведения процесса и предполагаемый механизм реакции ароматизации метана.....	64
3.2 Синтез и физико-химические свойства микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов	68
3.2.1 Оптимизация условий проведения ионного обмена цеолитов	69
3.2.2 Фазовый состав, модуль и кристалличность микропористых цеолитов	70
3.2.3 Морфология кристаллов микропористых цеолитов	72
3.2.4 Свойства поверхности и кислотность микропористых цеолитов	77
3.3 Синтез и физико-химические свойства цеолитов типа MFI с мезопористой системой	83
3.3.1 Фазовый состав, модуль и кристалличность цеолитов с мезопористой системой	84
3.3.2 Морфология кристаллов цеолитов с мезопористой системой.....	85

3.3.3 Объем пор и свойства поверхности цеолитов с мезопористой системой	89
3.3.4 Кислотность цеолитов с мезопористой системой	91
3.4 Физико-химические свойства катализаторов на основе синтезированных цеолитных носителей	98
3.4.1 Влияние кислотных и морфологических особенностей цеолитов на физико-химические свойства катализаторов	99
3.4.2 Влияние мезопористой структуры цеолитов на физико-химические катализаторов	103
3.5 Каталитические свойства синтезированных металл-цеолитных катализаторов в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды	110
3.5.1 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов	111
3.5.2 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа MFI с мезопористой системой	113
3.5.3 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа MFI с мезопористой системой в чередующихся циклах синтеза-регенерации	115
3.6 Физико-химическая характеристика образцов металл-цеолитных катализаторов после проведения каталитических испытаний	120
Заключение	127
Благодарности	129
Список сокращений и условных обозначений	130
Список литературы	132

Введение

Актуальность проблемы

Запасы природной нефти ограничены, а затраты на ее добычу постоянно возрастают в связи с увеличением доли трудноизвлекаемых запасов. Поэтому требуются альтернативные источники углеводородов, себестоимость получения которых была бы значительно ниже или соизмерима с ценой на нефть. Перспективным сырьем для получения углеводородов являются природный и попутный нефтяной газ. Утилизация не менее 95% попутного нефтяного газа, сжигаемого на факельных установках, в соответствии с Постановлением Правительства РФ № 7 от 08.01.2009 г. и проектом ФЗ «Об использовании ПНГ», а также удаленность месторождений природного и попутного нефтяного газа от регионов потребления ставят задачу разработки процессов переработки природного газа в ценные нефтехимические продукты непосредственно на месторождениях. Одним из перспективных направлений переработки метана как основного компонента природного и попутного/нефтяного газов является ароматизация метана в присутствии катализаторов – способ высокоселективного превращения метана непосредственно в ароматические углеводороды без участия кислорода, позволяющий получать ценные нефтехимические продукты.

Осуществить химическое превращение метана в жидкие углеводороды в одну стадию возможно лишь в присутствии активных бифункциональных металл-цеолитных катализаторов. Наиболее высокую активность и стабильность в превращении метана проявляет каталитическая система Mo/HZSM-5. Однако узкие каналы, образованные микропорами цеолитов, затрудняют процессы массопереноса и способствуют коксообразованию и быстрому падению активности во времени. Возможность направленного изменения каталитических свойств молибден-цеолитных катализаторов на стадии приготовления цеолитного носителя привлекает растущее внимание исследователей. Один из путей повышения стабильности цеолитных катализаторов связан с созданием вторичной мезопористости. Наличие мезопор с диаметром 2-50 нм облегчает процессы диффузии в катализаторах и способствует повышению активности каталитических систем. Еще одним способом, позволяющим изменить каталитические свойства цеолитных катализаторов, является регулирование размера кристаллитов в процессе его синтеза. Эффективный носитель для катализатора должен обладать высокой кристалличностью, определенным фазовым и морфологическим составом, кислотностью, иметь развитую систему микро- и мезопор. В связи с этим, синтез цеолитного носителя и катализатора ароматизации метана для процесса прямой переработки

природного/попутного нефтяного газа в ароматические углеводороды является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Усилия многих научно-исследовательских групп во всем мире направлены на разработку каталитических систем, обеспечивающих высокую эффективность селективного превращения метана в ароматические углеводороды на металл-цеолитных катализаторах в неоокислительных условиях. Эффективной каталитической системой для этого является молибден-цеолитная структура, содержащая 4 – 8 масс. % Мо на цеолите типа MFI (ZSM-5). Однако зачастую срок службы таких систем невелик, а активность катализатора быстро снижается вследствие быстрого зауглероживания поверхности образующимися полициклическими ароматическими углеводородами и снижения селективности по целевым продуктам реакции.

Причиной ухудшения каталитических свойств может также быть формирование модификатов алюминия состава $Al_2(MoO_4)_3$ в ходе приготовления катализатора. Известно, что высокая температура прокаливания приводит к агрегации молибдена в крупные образования и блокированию ими каналов цеолита. Также термообработка при высокой температуре приводит к разрушению кристаллической решетки цеолита.

До недавнего времени основным методом регулирования селективности в отношении ароматических углеводородов было химическое модифицирование, например, с помощью деалюминирования, десилилирования либо силилирования. Применение данных методов способствует формированию вторичной мезопористости в структуре цеолитов. Однако подобные обработки не только изменяют распределение пор по размерам, но и вызывают изменение общей кислотности, поскольку происходит удаление сильных Брёнстедовских кислотных центров (БКЦ), присутствие которых необходимо для формирования активных центров и которые также принимают участие в ароматизации метана. Кроме того, зачастую такие способы модифицирования приводят к частичному разрушению кристаллической решетки цеолитов, также при этом довольно затруднительно осуществлять контроль целенаправленного создания материалов с требуемыми параметрами, например, объемом мезопор и кислотностью.

Кислотные свойства цеолита можно сохранить, если вторичную мезопористость в структуре цеолитов создать за счет использования твердых частиц-темплатов на стадии приготовления кристаллизационного геля. Создание мезопористых, или иерархических, цеолитных структур, то есть сочетающих в своей структуре одновременно микропоры и мезопоры, либо фрагменты мезопор в межкристаллитном пространстве является перспективным направлением в области приготовления цеолитных носителей. При этом

сохраняется отношение Si/Al в решетке цеолита, а также оптимальное соотношение БКЦ и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Данные системы позволяют ускорить массообмен в пористой структуре катализатора и способствуют повышению выхода ароматических углеводородов. Направленное изменение состава синтезируемых продуктов, сочетающих системы микро- и мезопор, варьирование размера кристаллитов остаются по-прежнему менее изученными способами регулирования свойств цеолитных носителей.

Известно, что часть молибдена находится на внешней поверхности катализатора в виде частиц оксида молибдена размером не более 3 нм, а другая часть - в каналах цеолита в виде $[\text{Mo}_5\text{O}_{12}]^{6+}$ структур. В процессе приготовления катализатора молибден мигрирует в каналы цеолита и закрепляется в виде Mo_2O_5 -димеров в катионообменных центрах цеолита, замещая при этом два водорода БКЦ цеолита. В условиях реакции оксидные частицы превращаются в кластеры MoC_x , локализованные в каналах цеолита. Образованные карбидные кластеры молибдена устойчивы к агломерации в течение продолжительного периода проведения реакции. Формирование вторичной мезопористости в структуре цеолитных носителей может способствовать лучшей дисперсности молибдена в объеме пор катализатора и, соответственно, сформированных активных центров Mo_2C .

Цель работы

Целью настоящего исследования явился синтез молибден-цеолитных катализаторов с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды на основе цеолитов с различным размером кристаллов, изучение физико-химических свойств синтезированных цеолитов и катализаторов, а также их каталитических свойств.

Научная новизна

Впервые проведено комплексное исследование селективного превращения метана в ароматические углеводороды в присутствии металл-цеолитных катализаторов с мезопористой системой. Показано, что создание вторичной мезопористой системы в структуре цеолитных носителей позволяет обеспечить высокую степень кристалличности и морфологически однородный состав цеолитов.

Установлено, что увеличение размера кристаллов цеолита ZSM-5 с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм способствует снижению его кислотности и препятствует формированию молибдатов алюминия в процессе приготовления катализатора. В результате происходит снижение интенсивности образования кокса, что улучшает показатели работы

катализаторов ароматизации метана: увеличиваются конверсия метана и выход ароматических углеводородов.

Определена роль вторичного темплата, вводимого в состав кристаллизационного геля в процессе синтеза цеолитного носителя. Установлено, что в зависимости от природы вторичного темплата можно синтезировать цеолитные структуры с различным объемом мезопор, при этом форма и морфологические особенности кристаллов цеолитов напрямую влияют на их кислотность. Использование в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода способствует наибольшему увеличению объема мезопор (с 0,03 до 0,07 см³/г).

С использованием комплекса физико-химических методов показано, что создание вторичной мезопористости в структуре крупнокристаллического цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора, что позволяет повысить конверсию метана и выход ароматических углеводородов и при этом значительно снизить количество плотных коксовых отложений.

Теоретическая и практическая значимость работы

Установлены молярные соотношения компонентов в составе кристаллизационного геля в процессе кристаллизации цеолитов, позволяющие получить различные по размеру кристаллы. Установлено снижение кислотности поверхности кристаллов цеолитов с увеличением их размера и отсутствие молибдатов алюминия в фазовом составе катализатора. Результаты исследования позволили установить эффект снижения кислотности внешней поверхности без частичного разрушения цеолитной структуры, наблюдаемой, например, при деалюминировании цеолитов. При этом показано, что создание дополнительной мезопористости в структуре синтезированных крупнокристаллических цеолитов позволяет улучшить дисперсность активного компонента и повысить каталитическую активность.

С практической точки зрения особый интерес представляет тот факт, что синтезированные в ходе выполнения диссертационной работы цеолитные системы могут быть использованы в качестве носителей для катализаторов процесса ароматизации метана как основного компонента природного и попутного нефтяного газа.

Методология и методы исследования

Химический и фазовый состав, структурные, кислотные и морфологические свойства цеолитных носителей и катализаторов, приготовленных на их основе, обсуждаемых в диссертационной работе, подтверждены методами РФА, ААС, СЭМ, EDX, ИК-спектроскопии DRIFTS, ТПД аммиака, азотной порометрии, ²⁷Al и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии, РФЭ-спектроскопии, а характеристика углеродистых отложений после изучения процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды в

присутствии металл-цеолитных катализаторов с мезопористой системой подтверждена данными ТПО, ТГА-ДСК и ИК-спектроскопии НПВО.

Степень достоверности

Достоверность результатов обеспечена проведением каталитических испытаний на лабораторной установке, оснащенной современным аналитическим оборудованием, хорошей воспроизводимостью и согласованностью достигнутых на ней экспериментальных данных. Состав и характеристики синтезированных цеолитных носителей и катализаторов на их основе подтверждены комплексом физико-химических методов исследования (РФА, ААС, СЭМ, EDX, азотная порометрия, ИК-спектроскопия DRIFTS, ТПД NH₃, ЯМР-спектроскопия, РФЭС, ТПО, ТГА-ДСК и ИК-спектроскопия НПВО). Интерпретация данных физико-химических исследований проведена в соответствии с общеизвестными данными научно-исследовательских групп с указанием авторов и ссылок с наименованиями литературных источников.

Личный вклад соискателя

Автор диссертационной работы, Михайлов С.А., принимал участие в постановке целей и задач исследовательской работы, самостоятельно синтезировал образцы цеолитов и катализаторов ароматизации метана, проводил каталитические эксперименты, обрабатывал полученные хроматограммы и проводил расчет показателей конверсии, проводил ряд физико-химических исследований образцов (в частности, ИК-спектроскопия НПВО, ТПД NH₃, ТПО), интерпретировал полученные результаты физико-химических методов анализа, представлял полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах и оформлен патент РФ.

Апробация работы

По результатам работы опубликовано 2 статьи в научном журнале «Известия РАН. Серия химическая», рекомендованном ВАК при Минобрнауки России, и получен 1 патент РФ [1]. Отдельные части диссертационной работы были представлены в виде 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях: V семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации: от фундаментальных исследований к практическим приложениям» (Республика Алтай, 2015 г.), X международная конференция “Mechanisms of Catalytic Reactions” (Светлогорск, Россия, 2016 г.), V Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016 г.), XI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2016) и международная конференция «Нanomатериалы: новые методы синтеза» (Москва, 2017).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 145 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиографический список состоит из 171 наименования.

Глава 1 Литературный обзор

Метан является основным компонентом природного газа. В настоящее время его рассматривают как альтернативный источник получения ценных продуктов нефтехимии и органического синтеза. Ароматизация метана является перспективным способом конверсии углеводородных газов, который позволяет получать ценные продукты – бензол, толуол, ксилолы, а также более тяжелые ароматические углеводороды – нафталин, альфа-метилнафталин. Процесс представляет собой реакцию конверсии углеводородных газов, осуществляемую в бескислородных условиях в присутствии катализаторов. Среди возможных катализаторов для ароматизации метана большое внимание привлекают металл-цеолитные системы, поскольку их структура обеспечивает стабилизацию ионов переходных металлов, особенно при их миграции в каналы и полости цеолита [2,3].

Для обеспечения высокой селективности конверсии метана в ароматические углеводороды необходимо наличие активного металл-цеолитного катализатора, обладающего оптимальной совокупностью физико-химических свойств. Модифицирование цеолитных носителей с целью увеличения доступности активных центров, например, посредством формирования вторичной мезопористости, позволяет повысить показатели катализаторов, приготовленных на их основе, и снизить интенсивность коксообразования на поверхности металл-цеолитных катализаторов. Данная проблема является актуальной и представляет большой интерес для многих исследовательских групп.

В литературном обзоре дана характеристика основным цеолитным системам, применяемым в качестве носителей для катализаторов селективного превращения метана в ароматические углеводороды. Рассмотрены механизмы кристаллизации силикалитов и цеолитов, проведен анализ влияния условий синтеза на размер и морфологию кристаллов. Описаны способы модифицирования цеолитных носителей с целью придания им большей активности и стабильности работы в условиях селективного превращения метана в ароматические углеводороды. Проведен обзор способов создания регулярной мезопористой структуры цеолитных носителей, рассмотрены их основные преимущества и недостатки. В данной главе также рассмотрены основные способы создания мезопор в цеолитах посредством введения темплатов на стадии кристаллизации, описаны возможные активные компоненты. На основании материала, описанного в литературном обзоре, сделаны выводы о выбранном направлении исследований и задачах, поставленных для выполнения диссертационной работы.

1.1 Роль структуры цеолита в селективном превращении метана в ароматические углеводороды и влияние условий кристаллизации на получение цеолитов с заданными свойствами

Процесс ароматизации метана в ароматические углеводороды ($31\text{CH}_4 = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_7\text{H}_8 + \text{C}_8\text{H}_9 + \text{C}_{10}\text{H}_8 + 46,5\text{H}_2$) возможен как в окислительных [4], так и в неокислительных условиях [5 -9]. Однако, в присутствии кислорода основными продуктами являются монооксид и диоксид углерода, а селективность образования бензола в присутствии цеолит-содержащих катализаторов составляет около 3% при 600°C [4].

Возможность ароматизации метана в неокислительных условиях впервые была показана в 80 – 90-х годах XX века [10,11]. Процесс проводили в импульсном режиме при 740°C с использованием Cr-, Ga-, Zn- или Pt-Cr/ZSM-5 катализаторов.

Структура цеолита оказывает огромное влияние на эффективность катализатора. В качестве носителей для катализаторов ароматизации метана были исследованы цеолиты различной структуры [12,13,14]. Высокая селективность по бензолу наблюдается на катализаторах с диаметром пор, близким к кинетическому диаметру молекулы бензола ~6 Å, и имеющих двумерную структуру пор [15].

1.1.1 Цеолитные носители катализаторов ароматизации метана

Рассмотрим цеолиты, которые нашли применение в качестве носителей для катализаторов ароматизации метана.

Цеолит MCM-22 имеет структуру MWW, он обладает высокой термической стабильностью и высокой удельной поверхностью, достигающей 450 м²/г. Для ароматизации метана применяют катализатор Mo/MCM-22, поскольку чистый цеолит MCM-22 не активен в реакции ароматизации метана. С увеличением содержания Mo от 0 до 6 масс. % конверсия метана повышается и достигает максимума при 6%, а затем, с увеличением концентрации молибдена до 10 масс. %, резко падает. Максимальная конверсия метана на катализаторе 6%Mo/MCM-22 наблюдается при 700°C и составляет 10% [16]. Максимальный выход бензола при этом составляет более 7%. Выход нафталина после 3 часов работы не превышает 0,6 %.

Уникальность цеолита MCM-22 заключается в структуре самого цеолита и особенностях распределения молибдена на его поверхности. MCM-22 обладает структурой с двумя независимыми пористыми системами: меньшей двумерной десятичленной синусоидальной системой пор (4,1x5,1 Å) и большей трехмерной двенадцатичленной мезопористой системой со взаимосвязанными десятичленными каналами (4,0x5,5 Å). Эта пористая структура, а также наличие мезопор обуславливают

высокую реакционную способность и вместе с этим высокую селективность образования ароматических углеводородов [17]. Начальная активация метана происходит на металлических центрах Mo, однако ароматизация промежуточных продуктов, таких как этилен и этан, протекает на кислотных центрах. Установлено, что высокая эффективность катализатора наблюдается только при оптимальном соотношении и специфической локализации этих центров. Цеолит MCM-49 является аналогом цеолита MCM-22, он так же имеет структуру MWW, но отличается содержанием и распределением алюминия и тоже может быть использован в качестве носителя катализатора ароматизации метана [14].

В качестве носителя молибденовых катализаторов ароматизации метана использовали разновидность цеолита HZSM-5 с высоким модулем и с добавками оксидов фосфора и редкоземельных элементов (цеолит ZRP-1). Химический состав можно представить формулой вида $x\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, где $x = 0,01 - 0,03$, $y = 0,4 - 1,0$ и $z = 20 - 60$. Предполагается, что роль оксидов фосфора и редкоземельных металлов заключается в блокировании кислотных центров на внешней поверхности цеолита и регулировании кислотности. Установлено, что при приготовлении катализаторов незначительно уменьшается размер каналов и протекает деалюминирование цеолита, а внутри пор формируются различные P- и Al-содержащие соединения [18].

Эксперименты показали, что катализатор Mo/HZRP-1 более активен в процессе ароматизации метана при больших количествах Mo. Скорость образования бензола на Mo/HZRP-1 быстро увеличивается при увеличении количества Mo от 0 до 6%, и при дальнейшем увеличении Mo от 6 до 20% возрастает медленно. В присутствии образца 6%Mo/HZRP-1 образуется больше нафталина, чем на 20%Mo/HZRP-1. Катализаторы на основе HZRP-1 с высоким содержанием Mo отличаются меньшим объемом внутренних пор, доступных для объемных молекул, таких как нафталин, в результате чего образуется больше моноциклических ароматических углеводородов. Однако большое содержание молибдена способствует образованию углеродистых отложений, поэтому катализатор 20%Mo/HZRP-1 более склонен к зауглероживанию, чем образец 6%Mo/HZRP-1.

На катализаторе 20%Mo/HZRP-1 конверсия метана выше, чем на 6%Mo/HZRP-1, но с увеличением времени падает быстрее, и через 6 ч конверсия на обоих катализаторах примерно одинаковая. Максимальная конверсия наблюдается на 20%Mo/HZRP-1 и составляет около 11% при 700°C через 30 мин после начала реакции, однако через 6 ч конверсия снижается примерно до 5%.

В качестве носителя молибденового катализатора ароматизации метана был исследован цеолит HSAPO-34, представляющий собой мелкопористый цеолит с

диаметром пор около 4,3 Å. На катализаторе MoO₃/HSAPO-34 при 650°C была достигнута конверсия метана 0,6%, селективность по бензолу составила 72,9%. MoO₃/HSAPO-34 имеет низкую стабильность: конверсия метана и селективность по бензолу быстро снижается с увеличением времени контакта, и после 3 ч катализатор становится практически неактивным [12].

Катализаторы, полученные из H-MCM-41 или H-SAPO-34, проявляют низкую активность в ароматизации метана, а на катализаторах, нанесенных на H-MOR, H-X или H-Y, образуются только следы этилена. Углеводороды не были обнаружены также в составе продуктов реакции на катализаторах типа Mo/H-SAPO-5 или Mo/H-SAPO-11. Показано [19], что на Mo-катализаторах с цеолитной основой FSM-16, USY, или MOR, селективность в отношении образования углеводородных продуктов C₂₊ составляет менее 20%, а каталитическая активность резко снижается в результате интенсивного коксообразования.

Таблица 1.1 – Сравнение цеолитных носителей для катализаторов ароматизации метана [17]

Цеолит	Размер пор, Å	n-членное кольцо	Условия реакции		Конверсия CH ₄ , %	Селективность, %		
			T, °C	W, мл/Г _{кат} ·ч		C ₆ H ₆	C ₁₀ H ₈	кокс
HZSM-5	5,4×5,6 5,1×5,5	10	700	1500	10,0	58,2	18,2	16,5
				1600	5,9	91,3*	-	-
HZSM-8	~5	10		1600	8,0	90,1*	-	-
HZSM-11	5,1×5,5	10		1600	4,1	86,7*	-	-
HMCM-22	4,0×5,5, 4,1×5,1, 7,1×7,1	10, 12		1500	9,9	72,8	5,9	13,0
HMCM-41	4,0			1600	0,9	80,1**	0	-
HMCM-36				1500	11,5	47,4	0,31	28,5
HMCM-49	4,0×5,9, 4,0×5,4	10		1500	13,0	76,9	5,0	3,5
NU-87	4,8×5,7	10, 12		1500	11,0	22,9	10,9	62,7
HZRP-1	5,0×5,3, 5,0×5,4	10		1500	9,7	48,6	27,0	13,9
ITQ-2		6, 10		1500	7,1	70,0	20,0	10,0
ITQ-13	4,0×4,9, 4,8×5,7, 4,7×5,1	9, 10, 10		1500	2,0	72,0**	12,0	-
HMCM-56				1320	6,5	52,0	-	30,0
IM-5	5,5×5,6, 5,3×5,4, 5,3×5,9, 4,8×5,4, 5,1×5,3	10		1500	11,5	39,3	14,6	5,2
TNU-9	5,2×6,0, 5,1×5,5, 5,4×5,5, 7,2×7,2	10, 12	1500	11,3	81,2	16,6	-	

* - без учета образования кокса и нафталина

** - без учета образования кокса

Из таблицы 1.1 видно, что цеолиты со структурами MFI, MEL и MWW являются подходящими носителями для приготовления высокоактивных молибденовых катализаторов для ароматизации метана. Особое внимание исследователей привлекают системы на основе цеолитов типа ZSM-5, а также близкого к нему по строению цеолита ZSM-11.

Цеолит ZSM-11 имеет тетрагональную кристаллическую решетку и характеризуется двумерной пористой структурой, которая включает прямые перпендикулярно пересекающиеся каналы с размером $5,1 \times 5,5$ Å, образованные десятичленными кольцами. Катализатор $\text{MoO}_3/\text{HZSM-11}$ демонстрирует относительно высокую и стабильную селективность по бензолу на протяжении всего процесса. Максимальная конверсия метана для $\text{MoO}_3/\text{HZSM-11}$ составляет 8,0% с селективностью по бензолу выше 90% при 700°C [12].

В последнее время в исследованиях цеолитных носителей для ароматизации метана большое внимание уделяется синтезу сращенных структур типа MFI/MEL (ZSM-5/11) [20,21]. Аналогичный цеолит ранее использовался в качестве носителя при синтезе олефинов из диметилового эфира [22]. Такая структура позволяет улучшить показатели работы катализаторов ароматизации метана вследствие увеличенного диаметра выходов каналов микропор.

В реакции ароматизации метана в качестве новых цеолитных систем использовались цеолиты TNU-9 [23] и IM-5 [24]. Цеолит TNU-9 обладает очень сложной структурой – его моноклинная ячейка вдвое больше, чем у ZSM-5. При этом в ее составе присутствуют атомы кремния 24 типов, различных по своим кристаллографическим и топологическим свойствам. Трехмерная структура цеолита из 10-членных колец сочетается с наличием крупных 12-членных пустот, доступ в которые возможен только через 10-членные каналы. Размер каналов в 10-членной структуре $0,52 \times 0,6$ нм, $0,51 \times 0,55$ нм и $0,54 \times 0,55$ нм. Цеолит характеризуется высокой термической и гидротермальной стабильностью. Катализатор 6%Mo/TNU-9 незначительно превзошел аналогичный катализатор 6%Mo/ZSM-5 по степени конверсии метана, селективности по бензолу и выходу ароматических соединений [23].

Орторомбическая ячейка цеолита IM-5 в три раза больше, чем у ZSM-5, и также как и TNU-9 содержит атомы кремния 24 типов, различных по своим кристаллографическим и топологическим свойствам. В цеолите имеются две сложные двухмерные системы 10-членных каналов, которые пересекаются с образованием пустот размером около 2,5 нм. Катализатор 6%Mo/IM-5 незначительно превзошел аналогичный катализатор 6%Mo/ZSM-

5 по степени конверсии метана (6,3% и 5,8%, соответственно), а также показал более высокую селективность по бензолу и меньшую селективность по нафталину [24].

Недостатками цеолитов IM-5 и TNU-9 являются сложность проведения их синтеза, выбор оптимальных условий синтеза. В тоже время катализаторы ароматизации метана на их основе обладают невысокой начальной активностью и низкой стабильностью работы.

Наилучшие результаты по показателям конверсии метана, селективности образования и выхода ароматических продуктов в реакции ароматизации метана были получены для катализаторов, приготовленных на основе цеолита ZSM-5 [25]. ZSM-5 обладает двумерной пористой структурой и имеет ортогональную или моноклинную кристаллическую решетку. Благодаря уникальной системе пор ZSM-5 (диаметр каналов практически совпадает с кинетическим диаметром молекулы бензола) ароматизация промежуточных C_2 -продуктов протекает быстрее [26]. Структура пор ZSM-5 представляет собой десятичленное кольцо, а сам цеолит относится к структурному типу MFI [27] (рисунок 1.1).

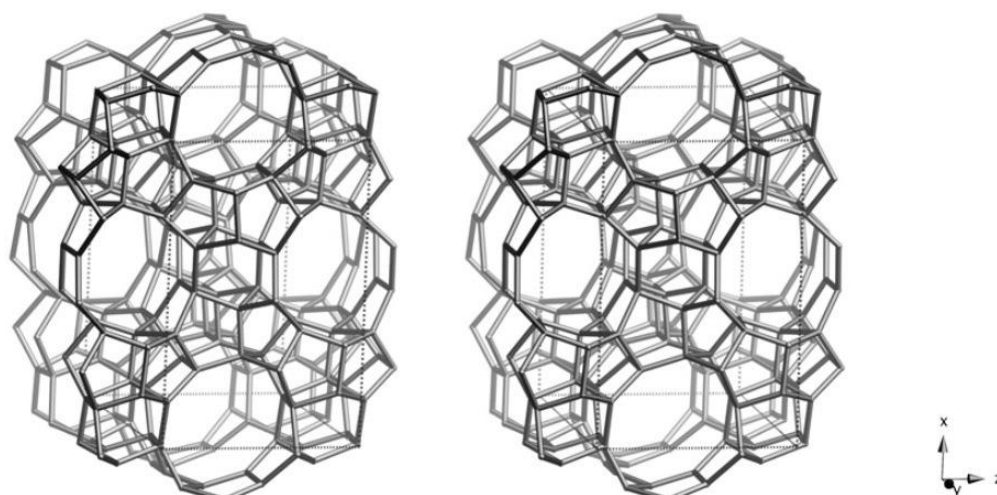


Рисунок 1.1 – Структура цеолита типа MFI (ZSM-5) (вид вдоль [010]) [27]

Система пор цеолитов типа MFI состоит из эллиптических прямых каналов диаметром $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ и синусоидальных каналов диаметром $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, которые располагаются перпендикулярно друг другу (рисунок 1.2) [28].

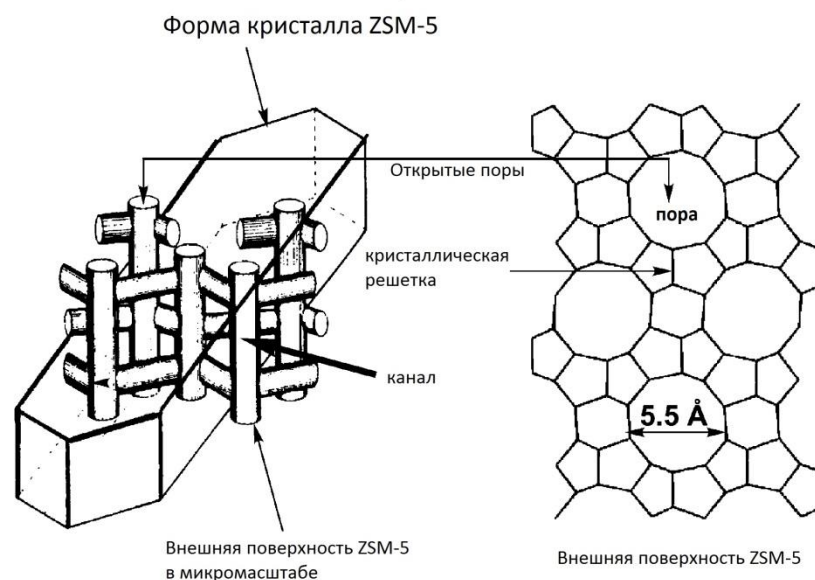


Рисунок 1.2 – Схематичное изображение каналов и внешней поверхности цеолита типа MFI (ZSM-5) (адаптировано из [28])

Важной особенностью структуры цеолитов является наличие трехмерного анионного каркаса, построенного из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 , взаимосвязанных посредством прочных мостиков Si-O-Si и Si-O-Al . Благодаря этому образуется система внутрикристаллических пор и полостей, в которых легко происходит окклюзия и образование молекул соответствующего размера. С наличием этих пор и полостей в каркасе безводного цеолита связаны важные молекулярно-ситовые свойства цеолитов - способность к избирательной адсорбции и десорбции молекул определенных размеров [29].

Диффузионные ограничения из-за медленного транспорта и недоступности активных центров внутри микропор цеолитов приводят к низкой степени использования классических цеолитов с размером кристаллов более 1 мкм, что ограничивает возможности их применения в ряде реакций, например, в крекинге, окислении, изомеризации, алкилировании и этерификации [30]. Однако в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды предпочтительно проведение реакции в диффузионном режиме, что способствует увеличению селективности, обусловленной геометрией пор цеолитного катализатора [14,15,25,26].

Ионы алюминия занимают особое положение в кристаллической решетке цеолитов. Они изоморфно замещают в каркасе ионы кремния, но имеют тетраэдрическую координацию по отношению к ионам кислорода. Вследствие этого координационное число и валентность алюминия не совпадают, что приводит к появлению избыточного отрицательного заряда на алюмокислородном тетраэдре AlO_4 . Этот заряд может быть компенсирован либо катионом металла, либо протоном (в декатионированных формах

цеолита). Компенсирующий протон образует ковалентную связь с одним из четырех атомов кислорода в тетраэдре AlO_4 , в результате чего образуются изолированные структурные гидроксильные группы мостикового типа, являющиеся сильными бренстедовскими кислотными центрами (В-центрами, БКЦ), обладающими в свою очередь протонодонорными свойствами (рисунок 1.3).

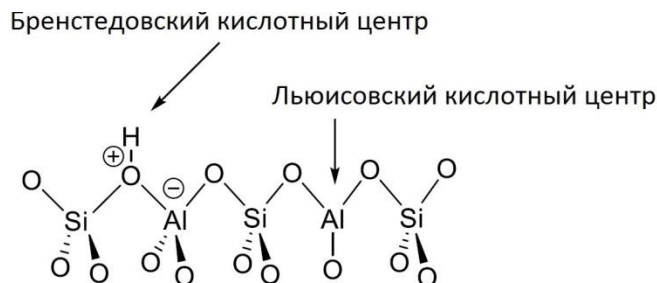


Рисунок 1.3 – Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры в цеолитах (адаптировано из [29])

Кроме изолированных мостиковых гидроксидов цеолиты типа MFI содержат мостиковые группы OH, образующие прочную водородную связь с решеточным ионом кислорода. Концентрация их может достигать 20 % от общего числа групп OH. К тому же эти группы обладают необычными свойствами: при комнатной температуре они способны взаимодействовать с адсорбированными молекулами парафинов, а при повышенных температурах переходят в изолированное состояние [31]. Согласно [32], гидроксиды такого типа должны обладать более сильными протонодонорными свойствами, чем В-центры.

Цеолиты содержат также апротонные, или Льюисовские кислотные центры (L-центры, ЛКЦ), обладающие электроноакцепторными свойствами (рисунок 1.3). К ним относятся различные координационно-ненасыщенные атомы или ионы решетки, имеющие вакантную *p*-орбиталь, а также обменные катионы с положительным зарядом. При дегидроксилировании водородных форм цеолитов образуются тетраэдры AlO_4 , лишенные протона, компенсирующего их заряд, которые обладают свойствами оснований Льюиса.

Предполагается [31], что центрами, определяющими каталитическую активность Н-форм цеолитов типа MFI в ароматизации алифатических углеводородов, являются сильные БКЦ, на которых протекают реакции крекинга, олигомеризации и ароматизации олигомерных структур. В то же время не исключается участие на определенных стадиях ЛКЦ. Механизм протекания процесса ароматизации метана также будет обсуждаться в разделе 3.1.

Особенности морфологического строения и распределения кислотных центров ZSM-5 позволяют получить катализатор ароматизации метана на его основе, при работе на котором достигается максимальная конверсия метана и демонстрируется высокая

селективность в отношении образования бензола. Так, при сравнении в одних условиях показателей работы для катализаторов, нанесенных на цеолиты MCM-22 и ZSM-5, максимальная конверсия метана составила ~6% и ~10%, соответственно. Селективность по бензолу для катализатора Mo/MCM-22 не достигала 60%, а после 3 ч работы упала ниже 40%, при этом катализатор Mo/ZSM-5 в течение 6 ч работы показал селективность по бензолу 60-65% [33]. Таким образом, ZSM-5 является наиболее подходящим носителем для приготовления катализаторов ароматизации метана.

Установлено, что добавление связующих (SiO_2 и Al_2O_3) в Mo/HZSM-5 понижают селективность и скорость образования бензола вследствие повышения кислотности поверхности цеолитов [34]. Для катализаторов с составом связующего $4\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3$ спустя 90 минут конверсия метана составила 12%, скорость образования бензола $9 \cdot 10^{-6}$ моль/с, а селективность его образования - 50%. Для катализаторов со связующим, содержащим оксиды кремния и алюминия в соотношении 1:1, спустя 90 минут конверсия метана составила 9%, скорость образования бензола $5 \cdot 10^{-6}$ моль/с, а селективность его образования - 67%. Для катализаторов без добавления связующих за аналогичный период работы конверсия метана составила 12%, скорость образования бензола $15 \cdot 10^{-6}$ моль/с, а селективность его образования - 67%. Результаты ТПО и данные по площади поверхности и объема пор показали, что введение связующих усиливает образование кокса на внешней поверхности и, таким образом, понижает каталитическую активность катализатора.

1.1.2 Влияние условий кристаллизации цеолитов на их размер и морфологию

Синтетические цеолиты получают путем гидротермальной кристаллизации в водных алюмосиликатных системах (в случае алюмосиликатных цеолитов) при атмосферном или повышенном давлении. Процесс кристаллизации цеолитов является сложным и многофакторным процессом, результативность которого во многом определяется такими параметрами, как давление, температура, продолжительность синтеза, наличие или отсутствие перемешивания, режимы старения и нагрева, природа органических темплатов, выбор внекаркасных катионов, мольные соотношения компонентов и другими. В то же время условия кристаллизации синтетических цеолитов еще не исследованы в достаточной степени, позволяющей осуществлять направленный синтез цеолитов заданных структур. По-прежнему актуален вопрос получения кристаллических фаз с заданными свойствами без посторонних кристаллических и аморфных примесей, а предсказать ход кристаллизации и влияние условий на сегодняшний день возможно лишь эмпирическим путем [30]. При этом в случае кристаллизации цеолита типа MFI (ZSM-5) среди научно-исследовательских групп по

всему миру зачастую возникают расхождения во мнениях по ряду аспектов вплоть до получения противоположных результатов.

Тем не менее, в научной литературе широко изучена проблема кристаллизации силикалита-1, наиболее близкому по структурным свойствам к цеолиту ZSM-5. Учитывая, что в рамках данной диссертации часть цеолитов была синтезирована с использованием тетраэтилортосиликата и гидроксида тетрапропиламмония, то рассмотрение аспектов и закономерностей кристаллизации силикалита-1 является логичным.

Согласно литературным данным, линейному росту кристаллов всегда предшествует индукционный период, при котором формируются стабильные зародыши цеолитной фазы. В [35] было показано, что на протяжении всего процесса кристаллизации в растворе присутствуют частицы размером от 3 до 5 нм. При этом они могут являться как источником кремния, будучи аморфными [36], так и принимать участие в процессе роста кристалла, определяя скорость этого процесса [37], а также наночастицы могут наряду с присоединением к растущему кристаллу иметь структуру силикалита-1 [38].

Известно [35], что в реакционной смеси находятся наноразмерные аморфные частицы диоксида кремния, которые в период зародышеобразования перестраиваются в частицы с близкой к силикату-1 структурой. При этом происходит потеря коллоидной стабильности, и, как следствие, образуются зародыши кристаллов в связи с агрегированием частиц, а начальный этап роста кристаллов происходит путем присоединения наночастиц к растущему кристаллу (рисунок 1.4).

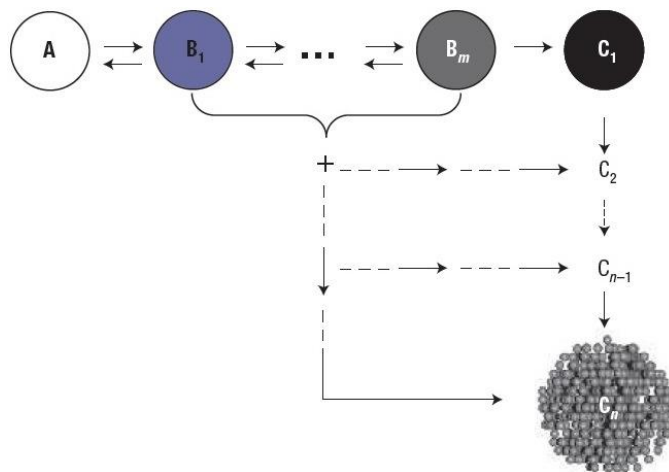


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение механизма, предложенного для роста кристаллов силиката-1 посредством агрегации наночастиц [35]

Наночастицы в течение синтеза претерпевают изменения: в процессе кристаллизации снижается их коллоидная стабильность, заключающаяся в сродстве наночастиц к поверхности, модифицированной ОН-группами. Коллоидная стабильность

наночастиц изменяется вследствие постепенного преобразования аморфного SiO_2 в более упорядоченную структуру, близкую к структуре силикалита-1.

На основании изучения процесса кристаллизации силикалита-1 из исходных материнских растворов предложен механизм кристаллизации с участием первичных наночастиц и их агрегатов (рисунок 1.5) [39].

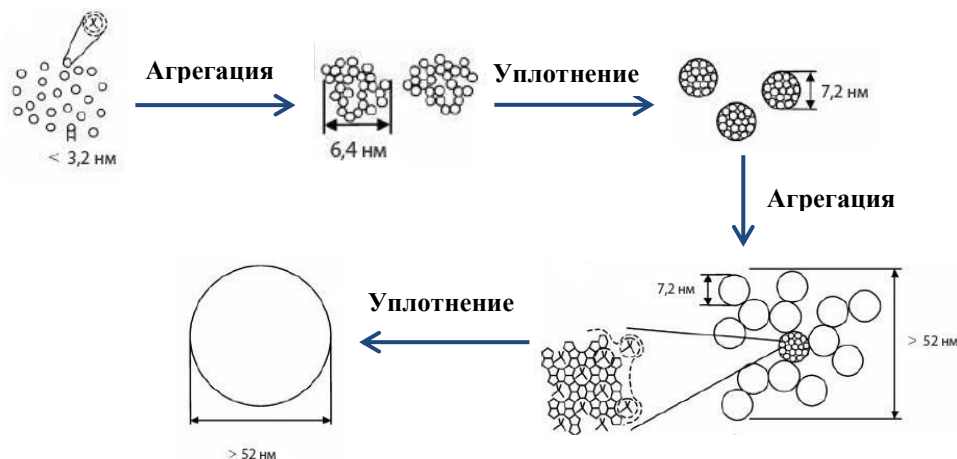


Рисунок 1.5 – Механизм кристаллизации силикалита-1 с участием первичных наночастиц и их агрегатов [39]

Данный механизм кристаллизации состоит из нескольких последовательных стадий агрегации-уплотнения. Вначале первичные наночастицы диаметром менее $3,2 \text{ nm}$ образуют агрегаты размером $6,4 \text{ nm}$, которые в процессе реструктуризации при растворении-конденсации уплотняются. После этого частицы размером $7,2 \text{ nm}$ соединяются в более крупные агрегаты размером более 52 nm , после чего, наконец, происходит образование плотных гладких кристаллов. В процессах зародышеобразования и на начальной стадии роста кристаллов силикалита-1 из прозрачных растворов, полученных смешением ТЭОС и ТРАОН, участвуют наночастицы, и их присоединение является скоростью-определяющей стадией.

Цеолиты, также как и силикалиты, могут быть синтезированы в водной среде в условиях гидротермального синтеза при температурах от 60 до 300°C в присутствии органических и/или неорганических катионов и минерализующих агентов – химических соединений, которые увеличивают растворимость силикатов или алюмосиликатов в исходном геле. Минерализующие агенты действуют как катализаторы, они расходуются в процессе растворения и возвращаются в раствор после кристаллизации цеолитов. Вода является растворителем всех реагентов, участвующих в образовании цеолитов, и взаимодействует с ними. Нуклеофильное присоединение ионов OH^- сопровождается гидролизом одних силоксановых связей и образованием новых. Вода выполняет также функции минерализатора [40].

Энтальпия образования силикатных цеолитов находится в узком диапазоне (6,8-14,4 кДж/моль), чем и может объясняться огромное значение кинетических факторов в процессе образования цеолитных структур. Существенно то обстоятельство, что вследствие метастабильности некоторых продуктов поля кристаллизации не всегда совпадают с областями существования термодинамически равновесных фаз [40,41]. На процесс кристаллизации цеолитных структур влияют гидротермальные условия и ряд кинетических факторов. Размер синтезируемых кристаллов зависит от соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, а морфология – от соотношения скоростей роста граней кристалла. В замкнутой системе увеличение количества стабильных ядер способствует уменьшению размера кристаллов [42].

В вопросе формирования структуры типа MFI, морфологии и размере кристаллов синтезируемых цеолитных структур определяющую роль играют органические, или, как их иначе называют, первичные темплаты [43,44]. К ним, как правило, относятся четвертичные аммониевые основания, организующие вокруг себя силикатные ионы, которые постоянно перестраиваются в синтезируемом геле благодаря протекающим процессам растворения-конденсации в присутствии ОН-ионов. Количество катионов тетрапропиламмония, встроенных в структуру силикалита-1, постоянно: элементарная ячейка силикалита-1 $(\text{SiO}_2)_{96}$ содержит 4 катиона ТРА, расположенных в местах пересечения каналов [30,45]. Таким образом, принято считать, что только при $\text{SiO}_2/\text{ТРА} \leq 24$, в растворе достаточно ТРА^+ для формирования структуры типа MFI и полного расходования SiO_2 .

Мольное соотношение катионов ТРА и диоксида кремния влияет на выход цеолита при кристаллизации. В частности, в [46] сообщается, что при увеличении соотношения $\text{SiO}_2/\text{ТРА}$ с 20 до 500 происходит снижение выхода и кристалличности силикалита-1 (рисунок 1.6 (А-Б)). С увеличением концентрации тетрапропиламмония в составе кристаллизационного геля наблюдается сокращение индукционного периода (не показано на графике), что способствует ускорению процесса зародышеобразования, формированию большего количества зародышей и, как следствие, уменьшению размеров кристаллов. Скорость роста кристаллов увеличивается при увеличении мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{ТРА}$, и, начиная с $\text{SiO}_2/\text{ТРА} \approx 66$ до $\text{SiO}_2/\text{ТРА} = 20$, скорость роста кристаллов не меняется.

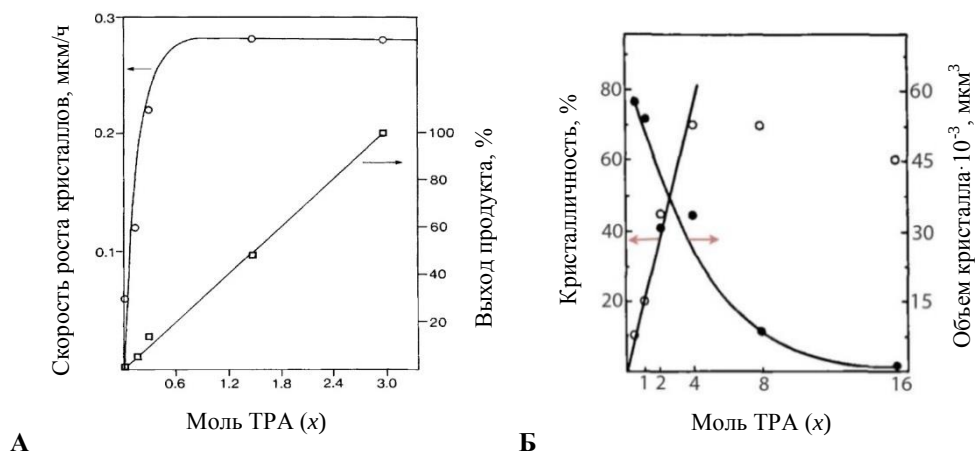


Рисунок 1.6 – А) Влияние мольного соотношения ТРА в составе кристаллизационного геля $1,5\text{Na}_2\text{O} : x\text{TPA} : 60\text{SiO}_2 : 2250\text{H}_2\text{O} : 240\text{EtOH}$; Б) Зависимость кристалличности и среднего объема кристалла от количества ТРА (адаптировано из [30,46])

В цеолитах, имеющих пересекающиеся каналы, был предположен возможный темплатный эффект ряда катионов на формирование канальной структуры. Так, тетраэтиламмониевый катион используется для кристаллизации отрывной 12-членной кольцевой тубулярной структуры $\text{AlPO}_4\text{-5}$, морденита, Beta и ZSM-5 (MFI). Размещение катиона в этих пористых структурах изменяется от очень компактного в ZSM-5 до очень просторного в Beta. В то же время, несмотря на то, что ZSM-5 и ZSM-11 имеют приблизительно одинаковые размеры каналов, они кристаллизуются в присутствии тетрапропиламмониевых катионов и тетрабутиламмониевых катионов, соответственно, а цеолиты ZSM-5 и $\text{ALPO}_4\text{-5}$ кристаллизуются в присутствии ТРА, имея при этом разные по форме канальные системы [40].

Еще одним немаловажным параметром, влияющим на морфологию и размер кристаллов, является время и температура кристаллизации. Известно [30,37,46,47], что размер кристаллов линейно растет с течением времени, пока в системе достаточно реагентов, скорость роста кристаллов пропорциональна температуре синтеза (рисунок 1.7).

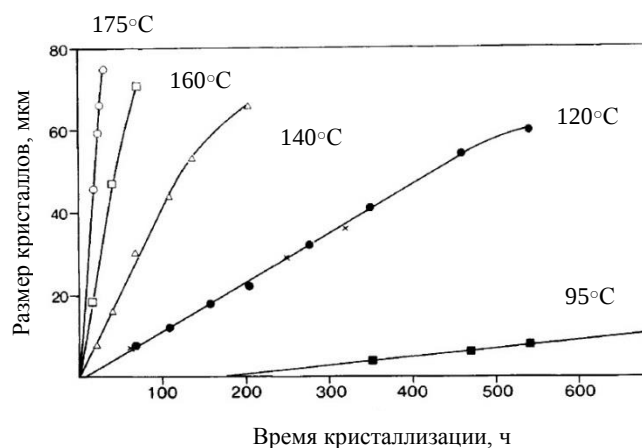


Рисунок 1.7 – Влияние температуры и времени кристаллизации на средний размер кристаллов силикалита-1 (мольное соотношение компонентов 20SiO₂: 1TPA: 0,33Na₂O: 500H₂O: 80EtOH) (адаптировано из [46])

Энергия активации роста кристаллов силикалита-1 в присутствии катионов ТРА при различных соотношениях компонентов по данным ряда исследований составляет 42–106 кДж/моль, скорость роста кристаллов при 100°C находится в диапазоне 4–68 нм/ч. Увеличение среднего размера кристаллов силикалита-1 с ростом температуры описано и в работе [47]. В частности, при мольном соотношении компонентов в составе геля 9ТРАОН: 0,16NaОН: 25SiO₂: 495H₂O: 100EtOH средний размер кристаллов силикалита по данным СЭМ увеличивается с 20 нм (при 60°C) до 149 нм (при 165°C). Также при этом сокращается требуемое время кристаллизации до достижения высокой степени кристалличности образца с 240 ч (при 60°C) до 48 ч (при 165°C).

Спорным вопросом по-прежнему остается влияние мольного соотношения H₂O/SiO₂ в составе кристаллизационного геля на размер и форму цеолитных и силикалитных кристаллов. С одной стороны, некоторые исследователи предполагают [48,49,50], что увеличение скорости зародышеобразования при уменьшении соотношения H₂O/SiO₂ способствует увеличению количества кристаллов, а значит уменьшению их размера. Авторы аргументируют это тем, что разбавление раствора предшественников силикалита-1 приводит к уменьшению pH, что способствует снижению скорости зародышеобразования при незначительном изменении скорости роста кристаллов.

В таблице 1.2 приведены значения размера кристаллов цеолитов и силикалитов структуры типа MFI в зависимости от мольных соотношений компонентов по данным различных литературных источников.

Таблица 1.2 – Влияние мольного соотношения H_2O/SiO_2 в составе кристаллизационного геля на размер кристаллов цеолитов и силикалитов структуры типа MFI по данным различных литературных источников

Мольное соотношение компонентов	Температура кристаллизации, °C	Размер кристаллов, нм	Скорость роста кристаллов, мкм/ч	Ссылка
1,5TPABr: 1,5Na ₂ O: 60SiO ₂ : 2250H ₂ O: 240EtOH 1,5TPABr: 1,5Na ₂ O: 60SiO ₂ : 4500H ₂ O: 240EtOH 1,5TPABr: 1,5Na ₂ O: 60SiO ₂ : 6750H ₂ O: 240EtOH 1,5TPABr: 1,5Na ₂ O: 60SiO ₂ : 9000H ₂ O: 240EtOH	160	110 100 50 40	0,42 0,28 0,24 0,22	[46]
4,4TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 525H ₂ O: 100EtOH 4,4TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 756H ₂ O: 100EtOH 4,4TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 1048H ₂ O: 100EtOH 3,0TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 1243H ₂ O: 100EtOH	100	180 220 260 690	0,15	[48]
1Al ₂ O ₃ : 25TPAON: 5Na ₂ O: 100SiO ₂ : 830H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 25TPAON: 5Na ₂ O: 100SiO ₂ : 3000H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 25TPAON: 5Na ₂ O: 100SiO ₂ : 4000H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 25TPAON: 5Na ₂ O: 100SiO ₂ : 10000H ₂ O	170	106 253 380 935	-	[49]
9TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 480H ₂ O: 100EtOH 9TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 1500H ₂ O: 100EtOH	100	95 180	-	[50]
1Al ₂ O ₃ : 36TPAON: 0,4Na ₂ O: 100SiO ₂ : 2880H ₂ O: 400EtOH 1Al ₂ O ₃ : 36TPAON: 0,4Na ₂ O: 100SiO ₂ : 6000H ₂ O: 400EtOH	98	195 221	3,5 7,2	[51]
5TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 229H ₂ O: 100EtOH 5TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 480H ₂ O: 100EtOH 5TPAON: 0,1Na ₂ O: 25SiO ₂ : 1500H ₂ O: 100EtOH	98	89 155 350	1,75 3,79 10,1	[52]
1Al ₂ O ₃ : 18TPAON: 0,16Na ₂ O: 50SiO ₂ : 600H ₂ O 1Al ₂ O ₃ : 18TPAON: 0,16Na ₂ O: 50SiO ₂ : 990H ₂ O	165	60 15	-	[53]

В работах [51,52] сделан вывод о том, что при кратном увеличении мольного содержания воды в составе исходного материнского раствора снижается концентрация частиц силикалитных и цеолитных прекурсоров в растворе, что связано с увеличением скорости роста кристаллов. Это способствует повышению среднего размера синтезированных кристаллов с 195 до 221 нм в случае цеолита ZSM-5 и с 89 до 350 нм в случае силикалита-1 (таблица 1.2).

С другой стороны, увеличение мольного соотношения H_2O/SiO_2 в составе кристаллизационного геля в случае синтеза силикалита-1 приводит к уменьшению среднего размера кристаллов, что авторы [46] объясняют снижением скорости роста кристаллов. В случае синтеза ZSM-5 в гидротермальных условиях при 165°C в течение 120 ч получены схожие закономерности: при увеличении мольного содержания воды H_2O/SiO_2 с 12 до 19,8 наблюдается снижение среднего размера кристаллов с 60 до 15 нм [53].

Таким образом, процесс кристаллизации цеолитов является сложным и многофакторным процессом, результативность которого во многом определяется такими параметрами, как давление, температура, продолжительность синтеза, природа органических темплатов, мольные соотношения компонентов и другие. Кроме того,

условия кристаллизации синтетических цеолитов еще не исследованы в достаточной степени, позволяющей осуществлять направленный синтез цеолитов заданных структур. Зачастую авторы получают противоположные результаты и приходят к спорным выводам. При этом достаточно полно описано и однозначно утверждается, что размер кристаллов линейно растет с течением времени, пока в системе достаточно реагентов, скорость роста кристаллов пропорциональна температуре синтеза. Линейному росту кристаллов всегда предшествует индукционный период, при котором формируются стабильные зародыши цеолитной фазы. Размер синтезируемых кристаллов зависит от соотношения скоростей зародышеобразования и роста кристаллов, а морфология – от соотношения скоростей роста граней кристалла. В замкнутой системе увеличение количества стабильных ядер способствует уменьшению размера кристаллов, а определяющую роль играют органические, или первичные темплаты. Кристалличность полученных материалов зависит от температуры, давления, времени синтеза и мольного соотношения компонентов в составе кристаллизационного геля.

1.2 Способы создания регулярной мезопористой структуры цеолитов

Кристаллические цеолиты с размером пор 0,4-1,2 нм являются одним из типов катализаторов, наиболее широко используемых в промышленных процессах в областях нефтепереработки и органического синтеза. Они обладают высокой удельной поверхностью, адсорбционной способностью, высокой термической и гидротермальной стабильностью и наличием определенных микропор [54]. Микропоры в цеолитах, таких как β , ZSM-5 и Y, оказывают большое влияние на массообмен в каталитических процессах, а их малый размер ограничивает каталитическую производительность [55 -57]. В частности, крупным молекулам реагентов трудно образовывать связь с активными центрами в небольших микропорах цеолитов. Для преодоления трудностей, создаваемых микропорами, учеными всего мира проводятся исследования по синтезу нанокристаллов цеолитов [58], сверхпористых цеолитов, аналогов цеолитных [59 -66] и структурированных мезопористых материалов [67 -71]. Нанокристаллы цеолита обладают большой внешней поверхностью, на которой может быть расположено значительно больше активных центров. Успешные синтезы «сверхбольших цеолитов» считаются альтернативным путем решения проблемы массопереноса и каталитических превращений больших молекул, однако высокая стоимость органических темплатов препятствует их широкому применению в промышленности [72].

Синтезированные упорядоченные мезопористые материалы, например, MCM-41 и SBA-15, обеспечивают равномерное распределение в объеме цеолита мезопор с сохранением микропор. Это способствует увеличению площади поверхности цеолитов и

увеличению объема пор. Однако эти упорядоченные мезопористые материалы обладают низкой гидротермальной стабильностью и кислотностью по сравнению с кристаллами цеолитов, что объясняют аморфной природой стенок мезопор (рисунок 1.8 (А)).

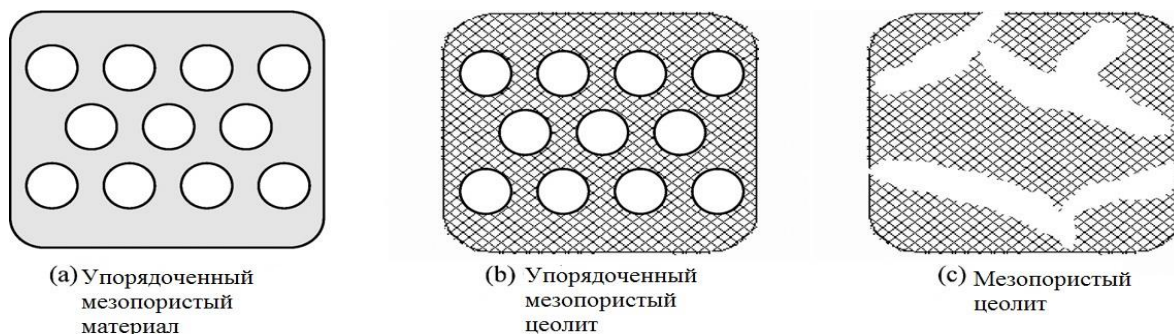


Рисунок 1.8 - Виды мезопористых материалов (адаптировано из [72])

Упорядоченный мезопористый алюмосиликат с высокой кислотностью и гидротермальной стабильностью (рисунок 1.8 (В)) был успешно синтезирован с применением мицелл поверхностно-активных веществ и сочетает преимущества мезопористых материалов и кристаллов цеолита. Однако, несмотря на высокую гидротермальную стабильность полученного цеолита, она все еще оказалась недостаточной для многих промышленных процессов [54].

Диффузионные ограничения в реакциях и высокое гидравлическое сопротивление играют большую роль при использовании цеолитов в промышленности. Для того чтобы обойти диффузионные ограничения для цеолитов, существует несколько решений [54]:

- регулирование кристаллов цеолитов;
- увеличение объема пор цеолитного кристалла.

Регулирование размера кристаллов цеолита оказывает влияние на длину диффузионного внутрикристаллического пробега. При этом синтез цеолита с размерами частиц менее 100 нм ведет к снижению объема микропор ввиду менее совершенной кристаллизации [73]. Также ухудшаются и другие важные свойства цеолитов, например, сорбционная способность. Для микрокристаллических цеолитов также уменьшается гидротермальная стабильность в результате деалюминирования [74].

Главными способами создания в цеолитах регулярной мезопористой структуры пор размером 2-50 нм являются:

- прямой синтез, в том числе с использованием углеродных материалов, удаляемых последующим окислением;
- модифицирование цеолитов методами гидротермальной обработки, обработки растворами щелочей и другими химическими реагентами.

Создание неупорядоченных мезопор (2-50 нм) в кристаллах цеолита путем постобработки, такой, как обработка паром (стиминг) и химической обработки

(кислотами, щелочами и т.д.), известны давно. Эти мезопористые цеолиты (рисунок 1.8 (С)) имеют более толстые стенки, чем упорядоченный мезопористый цеолит (рисунок 1.8 (В)), и являются эффективными для процессов массопередачи и каталитического превращения крупных молекул. Установлено, что увеличение длительности обработки или повышение концентрации протравливающего агента может привести к снижению кристалличности цеолита, что в свою очередь может повлиять на каталитические свойства цеолитов во многих реакциях. Кроме того, это способствует образованию аморфных алюмосиликатных фрагментов, находящихся в мезопорах, что оказывает негативное влияние на массоперенос [63].

Цеолиты, имеющие в своей структуре одновременно микропоры и мезопоры, либо фрагменты мезопор в межкристаллитном пространстве называют иерархическими цеолитными системами [75]. Микропоры обеспечивают протекание каталитических реакций, а наличие мезопор облегчает диффузионный массоперенос к активным центрам катализатора. Мезопоры в иерархической структуре могут быть связаны как с внешней поверхностью цеолита, так и находиться изолированно в структуре кристаллов, будучи взаимосвязанными при этом с микропорами [76]. Мезопорами традиционно принято считать поры в цеолите размером 2-50 нм, поры меньшего размера принято считать микропорами, а поры размером более 50 нм называют макропорами [77].

Создание цеолитных носителей, отличающихся высокой удельной поверхностью и содержащих как микропоры, так и мезопоры, имеет большое значение для наиболее эффективного протекания процесса ароматизации метана. Сочетание микро- и мезопор в структуре цеолитного носителя благоприятно с точки зрения образования бензола и других ароматических углеводородов и облегчения диффузии продуктов от активных центров внутри каналов цеолита и реагентов к ним.

1.2.1 Регулярные мезопористые силикалиты

Компанией Mobil были синтезированы новые мезопористые силикаты с использованием темплатов, например MCM-41. Структура MCM-41 представляет собой систему непересекающихся гексагональных мезопористых каналов, размеры которых могут лежать в диапазоне от 1,5 нм до 10 нм и более. Поверхностно-активными веществами служат органические темплаты, связывающие структуру и поры MCM-41 со структурой поверхностно-активного вещества. С момента открытия был сделан существенный прогресс в развитии новых мезопористых твердых материалов, полученных подобным методом. Например, глинистые мезопористые твердые тела, названные как ПГГ (пористые глинистые гетероструктуры), были синтезированы с образованием MCM-подобных пористых кремнистых структур между слоями глины [78].

Похожий мезопористый силикалит был получен путем кристаллизации однослойного полисиликата канемита ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), который называют УСМ (уложенный слоями мезопористый материал) [79].

В зависимости от условий синтеза, источника кремния и типа ПАВ, были синтезированы другие мезопористые материалы с термической и гидротермической стабильностью и мезоструктурными отличиями от МСМ. ГМС (гексагональные мезопористые силикалиты) были приготовлены с использованием водородных связей между преимущественно нейтральными мицеллами аминов и нейтральными неорганическими прекурсорами. Указанные мезоструктуры имеют более толстые стенки каркаса, меньшие размеры кристаллитов и дополнительную текстурную мезопористость по сравнению с M41S-материалами, полученными с использованием в качестве темплатов четвертичных аммониевых катионов с той же длиной цепи [80]. Мезопористые силикатные молекулярные сита MSU были синтезированы с помощью гидролиза тетраэтилортосиликата в присутствии ПАВ (полимера оксида этилена), который являлся темплатом. Варьируя размеры и структуру молекул ПАВ, были получены неупорядоченные структуры каналов с диаметрами в интервале от 2 до 5,8 нм. Мезопористый материал KIT был синтезирован путем полимеризации силикатных анионов, окруженных мицеллами ПАВ, в присутствии органических солей. В результате была получена трехмерная пористая структура с неупорядоченной сетью коротких червеобразных каналов с одинаковой шириной [68]. Хорошо структурированные мезопористые силикатные структуры SBA с регулируемым размером пор (до 30 нм) были получены с использованием амфифильных блок-сополимеров в качестве темплата. Термическая стабильность этих мезопористых материалов сильно зависела от толщины их стенки и используемого в синтезе силикатного прекурсора [81]. Вследствие аморфной структуры и тонких стенок мезопористые алюмосиликаты типа M41S разрушаются при механическом воздействии и имеют плохую гидротермическую стабильность в кипящей воде и паре. Мезопористая структура МСМ-41 может быть нарушена при 86 МПа и полностью разрушена при давлении 224 МПа [82].

Так как термическая, гидротермическая и механическая стабильность являются критическими параметрами для практического использования, были предприняты попытки улучшить стабильность этих материалов. Поскольку кристаллизовать стенки мезопористых материалов не удалось, исследования были направлены на синтез нового типа материалов, которые сочетают в себе преимущества каждого из них, а именно, мезопористо-модифицированных цеолитов. Были разработаны методы синтеза новых материалов, сочетающих в себе преимущества мезопористых материалов с

преимуществами цеолитов, таких как фожазит, покрытых тонким слоем мезопористого материала MCM-41. Известны способы введения ZSM-5 в решетку MCM-41 с получением композитов ZSM-5/MCM-41, и аналогично ZSM-5/MCM-48, в которых MCM-41, MCM-48 и SBA-15 используются как мезоструктурные компоненты [77]. Однако получение подобных композитных материалов сопряжено с рядом трудностей, в частности, возможна перекристаллизация данных структур в условиях гидротермального синтеза, в связи с чем повышаются требования к проведению процесса, к тому же селективность по получаемому продукту в подобном синтезе невелика.

Некоторые работы посвящены синтезу цеолита типа MFI с суперпорами размером 17 Å, полученными путем структурной трансформации MCM-41 с использованием цетилтриметиламмония (СТА⁺) в качестве темплата [83]. Также для получения стабильного цеолитсодержащего мезопористого материала использован двухстадийный синтез. На первой стадии мезопористые алюмосиликаты были синтезированы в гидротермальных условиях при использовании в качестве темплата хитозана. На следующей стадии в порах мезопористого алюмосиликата был сформирован цеолит ZSM-5, полученный с использованием в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония [84]. Для получения нового типа материалов с полукристаллическими цеолитными мезопористыми стенками была описана общая методология [85]. Эта процедура включает твердофазную кристаллизацию цеолитов из аморфного SBA-15 с добавлением темплата. В изначально аморфных стенках SBA-15 были сформированы кристаллические наночастицы, которые обеспечивают гидротермическую стабильность материала, однако эти материалы уступают цеолитам по стабильности и кислотным свойствам. Кроме того, такие алюмосиликатные мезоструктуры с включением частиц цеолитов Y, ZSM-5 и β, являются рентгеноаморфными [86].

Таким образом, низкое содержание объемной фазы цеолита в смешанных композитах с использованием мезоструктурных материалов (SBA-15, MCM-41, MCM-48) не позволяет рассматривать такие структуры в качестве эффективных носителей катализаторов ароматизации метана. Это связано с низким выходом таких структур в результате синтеза, а также со стерическими затруднениями, ускоряющими образование поликонденсированных ароматических углеводородов и вызывающими быструю дезактивацию катализатора.

1.2.2 Способы постсинтетического модифицирования цеолитов с получением мезопористой структуры

Создание мезопор в цеолитных носителях, увеличивающих доступность внутренней поверхности, является целью многих исследований. Известен ряд

постсинтетических гидротермальных обработок, например, деалюминирование, обеспечивающих создание мезопор (2-50 нм) [77]. Кроме того, существуют способы предварительной обработки цеолитов, включающие протравливание растворами щелочей, водными растворами солей, кислот и прочие химические обработки.

Соотношение Si/Al в цеолите, варьируемое в широких пределах ($\text{Si/Al} = 10\text{--}950$ [87]), может оказывать влияние на активность Mo/ZSM-5 катализаторов в реакции ароматизации метана, при максимуме активности катализатора с Si/Al около 20. По другим данным [88] скорость образования ароматических углеводородов увеличивается с ростом Si/Al от 14 до 28 и снижается при Si/Al = 54. В отдельных работах [89] отмечается лишь увеличение активности при уменьшении Si/Al от 130 до 15 без наличия какого-либо оптимума.

Протравливание гидроксидом натрия

Протравливание цеолитов растворами щелочей является одним из способов создания вторичной пористости (мезопористости). Обработка исходного цеолита щелочью приводит к взаимодействию структурно-связанного оксида кремния в кристаллической решетке цеолита с раствором щелочи и последующему «вымыванию» части кремния в раствор [90]. Вследствие этого происходит образование мезопор в цеолитных носителях.

Протравливание гидроксидом натрия приводит преимущественно к удалению атомов кремния [90], в отличие от кислотных обработок, при которых преимущественно удаляются атомы алюминия. Установлено, что образование мезопор обычно начинается на границах или дефектах кристаллов цеолитов (рисунок 1.9) [91].

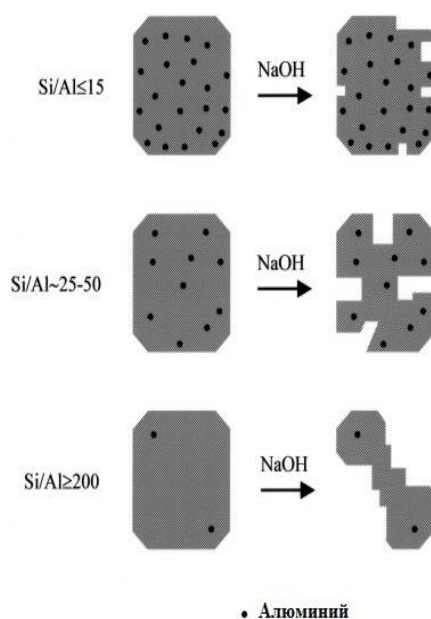


Рисунок 1.9 – Упрощенная схема влияния содержания алюминия на степень удаления кремния при щелочной обработке цеолитов типа MFI (адаптирована из [90])

При высоком содержании алюминия ($\text{Si}/\text{Al} < 20$) наблюдается незначительное удаление атомов кремния, что ограничивает образование дополнительной пористости. Поскольку тетраэдрические структуры AlO_4 несут отрицательный заряд, гидролиз связи Si-O-Al OH^- -группами щелочного раствора, имеющими тот же заряд, затруднен по сравнению с относительно легким разрывом связи Si-O-Si , где атомы кремния не имеют в ближайшем окружении групп AlO_4^- . При отношении $\text{Si}/\text{Al} \gg 50$ обработка щелочью приводит к удалению большого количества Si и формированию слишком крупных пор. Установлено, что соотношение Si/Al около 25-50 является оптимальным для создания внутрикристаллической мезопористости.

Методом ИК-Фурье спектроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака было подтверждено, что щелочная обработка цеолита в оптимальных условиях не изменяет положение атомов алюминия в решетке и соответствующие кислотные свойства. Полоса в спектре ИК при 3610 см^{-1} , характерная для БКЦ, исчезает после проведения щелочной обработки, но полностью восстанавливается после проведения ионного обмена раствором NH_4NO_3 с последующим прокаливанием. Дополнительные исследования, проведенные методом ЯМР, показали, что растворение цеолитного каркаса начинается по связям Si-O-Si . Инертность связей Si-O-Al во время проведения обработок щелочью сохраняет БКЦ (OH -группу на связи Si-O-Al).

Существование мезопор, полученных при обработке цеолита щелочью, и микропор благоприятствует протеканию реакции ароматизации метана с точки зрения массопереноса. Благодаря наличию мезопористой структуры продукты ароматизации могут диффундировать из каналов цеолита, не конденсируясь при этом в полиароматические углеводороды и продукты реакции уплотнения [90].

Гидротермальные и химические обработки

Одним из известных способов модификации цеолита является предварительное деалюминирование исходного цеолита в различных условиях: обработка цеолита соляной кислотой [92], в токе водяного пара при $500 - 550^\circ\text{C}$ в течение 6 ч [93], в токе сухого N_2 при 600°C в течение 6 ч [94] или в щавелевой кислоте при 70°C [95]. Отмечено как уменьшение активности [96] $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторов, полученных при использовании деалюминированного цеолита, так и ее увеличение [97] при примерно одинаковой степени деалюминирования.

Варьирование соотношения Si/Al сопровождается изменением числа и силы БКЦ. Это позволяет объяснить влияние соотношения Si/Al на активность $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторов. Так, оптимальному значению $\text{Si}/\text{Al} \sim 20$ соответствует и максимальная концентрация БКЦ. Авторы полагают [98], что увеличение числа БКЦ способствует

олигомеризации CH_x в бензол. Для этих же катализаторов характерна и минимальная селективность коксообразования 35%. Альтернативным является предположение, что увеличение активности Mo/ZSM-5 катализаторов с уменьшением Si/Al обусловлено увеличением дисперсности молибдена в цеолитной матрице [99]. По мнению авторов, центрами стабилизации молибдена являются БКЦ, увеличение числа которых с уменьшением соотношения Si/Al способствует образованию более мелких Mo-содержащих частиц. Повышение Si/Al в Mo/ZSM-5 катализаторе в результате деалюминирования исходного цеолита сопровождается уменьшением концентрации БКЦ [100]. При этом наблюдается увеличение, как общей конверсии метана, так и выхода бензола. В результате деалюминирования цеолита может быть достигнуто оптимальное число БКЦ [101]. Из литературных данных известно, что деалюминирование цеолита может приводить к формированию вторичной пористости (мезопористости) цеолитной матрицы, что, в свою очередь, может обеспечивать более легкую диффузию ароматических молекул и способствует проникновению молибдена в поры цеолита [102]. В результате гидротермальной обработки нитратом алюминия происходит удаление части атомов алюминия из решетки цеолита [103].

Многочисленные исследования были посвящены гидротермальным и химическим обработкам цеолитов и воздействию на их структуры, а именно на кислотные центры – ЛКЦ и БКЦ. Как правило, гидротермальное деалюминирование проводят для получения дефектов размером 5-50 нм в цеолитах преимущественно типа Y [77]. Сочетанием методов электронной микроскопии высокого разрешения, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии было показано, что мезопоры в большинстве случаев распределены неоднородно. Отдельные гранулы содержат большее количество мезопор, при этом в зонах с высокой долей мезопор развивались трещины. Такие области теряют большую часть своей кристалличности в процессе обработки. Исследование деалюминированного цеолита методами ртутной порометрии и измерением адсорбции гексана показали, что при обработке паром цеолита типа Y образуется система мезопор с размером канала 10 нм. После удаления внекаркасных атомов кислотой диаметр пор увеличивается до 20 нм [104]. При обработке цеолита типа Y паром образуются мезопоры диаметром 4-20 нм, составляющие 20% от суммарного объема пор. Более длительная обработка паром, с последующей промывкой кислотой, позволила увеличить долю мезопор до 29%. Были исследованы формы мезопор в цеолите Y после различных предобработок [63]. Используя трехмерную сканирующую электронную микроскопию, адсорбцию азота и метод ртутной порометрии, было установлено, что интенсивность гидротермических и кислотных обработок влияет на степень кристалличности цеолитов и

объем микропор. При увеличении интенсивности такой обработки создаются полости внутри кристаллов и может снижаться степень кристалличности цеолита и объем микропор. Зачастую такие обработки формируют отложения внутри микро- и мезопор, приводя к частичной их блокировке. Очевидно, что гидротермические обработки цеолитов не позволяют получить одинаковые размеры мезопор с четко определенными позициями решетки. С увеличением температуры обработки такие неоднородности становятся еще более ярко выраженными.

Известны способы деалюминирования цеолитов путем обработки гексафторсиликатом аммония [105], этилендиаминтетрауксусной кислотой [106] и SiCl_4 [107]. Были изучены поверхностные свойства цеолита Y, деалюминированного гексафторсиликатом аммония [105], при этом для степени деалюминирования ниже 50% на кривой адсорбции-десорбции N_2 петля гистерезиса слабо выражена, а при увеличении степени деалюминирования, наряду с ростом объема мезопор, происходило разрушение структуры цеолита и многократное снижения объема микропор. При деалюминировании цеолита раствором SiCl_4 была сформирована мезопористость без уменьшения количества микропор [107].

Обработка цеолита водным раствором гексафторсилката аммония в мягких условиях (например, при комнатной температуре и $\text{pH}=7$) приводит к созданию щелевидных мезопор с максимумом распределения по размерам при 14-20 нм, при этом средний диаметр пор зависит от скорости введения раствора ГФС. Соотношение Si/Al в результате обработки увеличивается незначительно, а атомы алюминия остаются в тетраэдрическом окружении. При гидротермальной обработке раствором гексафторсилката аммония или в сочетании с обработкой кислотами доля мезопор существенно возрастет вследствие удаления внекаркасных атомов алюминия [108].

Деалюминирование цеолита не только изменяет распределение пор по размерам, но и вызывает изменения кислотных свойств цеолита [77]. При деалюминировании, как правило, происходит удаление сильных БКЦ. Но при такой обработке в междоузельном пространстве могут оставаться частицы оксидов алюминия, имеющие свойства кислот Льюиса. Эти центры могут обладать собственной каталитической активностью, а также могут взаимодействовать с БКЦ, вызывая увеличение кислотных свойств цеолита в целом.

В результате обработки цеолита НМСМ-22 гексафторсиликатом аммония происходит замена поверхностных атомов алюминия на атомы кремния [109]. Вследствие этого происходит снижение числа сильных БКЦ, расположенных на внешней поверхности цеолита, что приводит к снижению активности внешней поверхности цеолитного носителя. В результате происходит увеличение селективности образования ароматических

углеводородов в реакции конверсии метана, повышение устойчивости к коксообразованию и, как следствие, к блокировке пор [105, 109].

Деалюминированный метансульфоновой кислотой морденит анализировали различными физико-химическими методами – рентгеновской дифракцией, ТПД NH_3 , адсорбцией азота, ^1H ЯМР и ИК-спектроскопией. Увеличение степени деалюминирования вызывает увеличение отношения Si/Al и увеличение объема пор, уменьшение общего числа кислотных центров (включая и внеклеточные гидроксилы), увеличение количества силанольных групп, а также увеличение числа ЛКЦ [110].

Одним из известных способов деалюминирования цеолитного носителя является предварительная обработка цеолитов в горячих растворах щавелевой кислоты. После обработки ZSM-5 в растворе щавелевой кислоты при 70°C в течение 2 ч, в результате было достигнуто повышение активности катализаторов ароматизации метана, приготовленных на основе деалюминированных цеолитов [95]. Обработка щавелевой кислотой приводит к преимущественному удалению сильных поверхностных БКЦ цеолитов, практически не затрагивая БКЦ в микропорах цеолита.

Помимо методов создания вторичной мезопористости в цеолите ZSM-5 и методов, основанных на вымывании из решетки цеолита атомов алюминия или кремния, одним из способов повышения свойств цеолита ZSM-5 в качестве носителя для катализаторов ароматизации метана является силилирование его внешней поверхности.

Известно [111], что силилирование внешней поверхности цеолита приводит к уменьшению скорости зауглероживания катализаторов, приготовленных на основе такого цеолита. Исследовано влияние силилирования исходного цеолита H-ZSM-5 на активность $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторов в реакции ароматизации метана [112]. Для сохранения кислотных OH -групп, расположенных в каналах цеолита, в качестве силилирующего агента применяли 3-аминопропилтриэтоксисилан, который вследствие стерических ограничений реагировал только с поверхностными OH -группами цеолита по схеме, представленной на рисунке 1.10. Показано, что 24% OH -групп удаляются в результате силилирования. Установлено [113], что оптимальное содержание добавки составляет 0,5% (в расчете на SiO_2). В $\text{Mo}/\text{SiO}_2/\text{ZSM-5}$ катализаторе молибден преимущественно реагирует с кислотными группами, расположенными внутри каналов цеолита. В этом случае реакция ароматизации метана протекает внутри каналов, то есть в условиях стерических ограничений, что и приводит к увеличению селективности по бензолу и понижению селективности по C_{12+} продуктам в присутствии силилированного $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ образца.

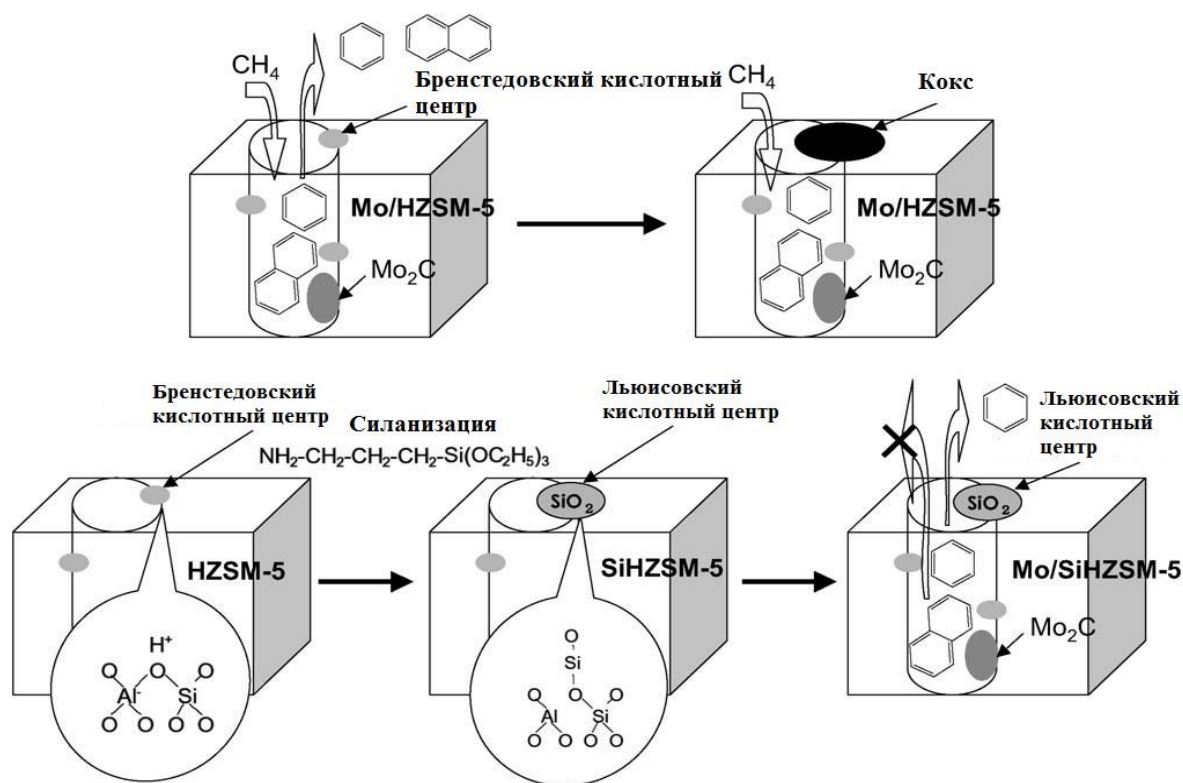


Рисунок 1.10 – Графическое изображение блокировки кислотных центров коксом, сформированным путем конденсации ароматических углеводородов на поверхности БКЦ (вверху) и селективное силилирование HZSM-5 аминопропилтриэтоксисиланом на поверхности БКЦ с образованием ЛКЦ при прокаливании (внизу) (адапт. из [113])

Важным вопросом является формирование гранул носителя для промышленного использования в каталитических процессах. Наиболее широко распространенным способом является гранулирование с применением различного рода связующих. С целью поиска способа приготовления высокоактивного катализатора со связующим Хонда с сотр. [114] провели исследования катализаторов ароматизации метана с добавлением связующего компонента и традиционного катализатора $3\%\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$, приготовленного методом пропитки. В этой работе катализаторы были приготовлены тремя различными способами: 1) пропитка смеси HZSM-5 и SiO_2 или Al_2O_3 с последующим прокаливанием, 2) пропитка цеолита HZSM-5 с последующим смешиванием со связующим компонентом и прокаливанием, и 3) зауглероживание предварительно пропитанного цеолита HZSM-5 с дальнейшим смешиванием зауглероженного $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ с одним из связующих компонентов. Катализатор, приготовленный пропиткой смеси из связующего SiO_2 и HZSM-5, показал линейное уменьшение активности с увеличением соотношения SiO_2 к HZSM-5, что связано с большей локализацией молибдена на связующем. Катализатор, приготовленный пропиткой цеолита HZSM-5 с последующим смешиванием со связующим компонентом и прокаливанием, показал еще меньшую активность по сравнению с $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$. Через

300 минут работы скорость образования бензола на таком катализаторе, составила менее 100 нмоль/с, т.е. в 2 раза меньше, чем на $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$ (около 200 нмоль/с). В эксперименте с зауглероженным катализатором были попытки предотвратить миграцию MoO_3 на связующее после смешения. Катализаторы, полученные таким образом, показали активность, близкую к активности базового катализатора, и продемонстрировали успешную локализацию MoO_3 на HZSM-5. Таким образом, авторы получили новый метод приготовления высокоактивного $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ катализатора для неокислительной ароматизации метана с добавлением связующего компонента [114]. Однако, значения конверсии метана и скорости образования бензола ниже, чем на традиционном $\text{MoO}_3/\text{HZSM-5}$.

Таким образом, анализ литературных источников по способам создания мезопористости посредством постсинтетического модифицирования цеолитов показал, что подобные обработки не только изменяют распределение пор по размерам, но и вызывают изменение общей кислотности, поскольку происходит удаление сильных БКЦ. Кислотные свойства цеолита можно сохранить, если вторичная мезопористость в структуре цеолитов создается за счет использования твердых темплатов на стадии приготовления кристаллизационного геля. При этом сохраняется отношение Si/Al в решетке цеолита, а также соотношения БКЦ и ЛКЦ и кристалличность. В следующем разделе будут рассмотрены способы создания мезопор в цеолитах посредством введения различных темплатов на этапе кристаллизации.

1.2.3 Создание мезопор в цеолитах посредством введения различных темплатов на этапе кристаллизации

Наноструктурированный углеродный темплат

В начале XXI века для синтеза мезопористого цеолита в качестве темплата начали использовать наноразмерные частицы углерода (12 нм), которые распределяли по всему исходному алюмосиликатному гелю [115]. Эти частицы углерода по мере роста цеолитного кристалла встраиваются в структуру ZSM-5. Удаление углеродной матрицы с помощью прокаливания приводит к образованию мезопористого цеолита ZSM-5 (рисунок 1.11). Аналогично, мезопористые цеолиты со структурами BEA [116], MEL [117] и MTW [118] также были получены при введении наноразмерных углеродных частиц. Наноразмерные частицы углерода гидрофобны, и это затрудняет их гомогенное распределение в геле в процессе синтеза цеолита. Авторы считают, что обработка углеродных частиц в кислой или щелочной среде образует поверхность с гидрофильными функциями.

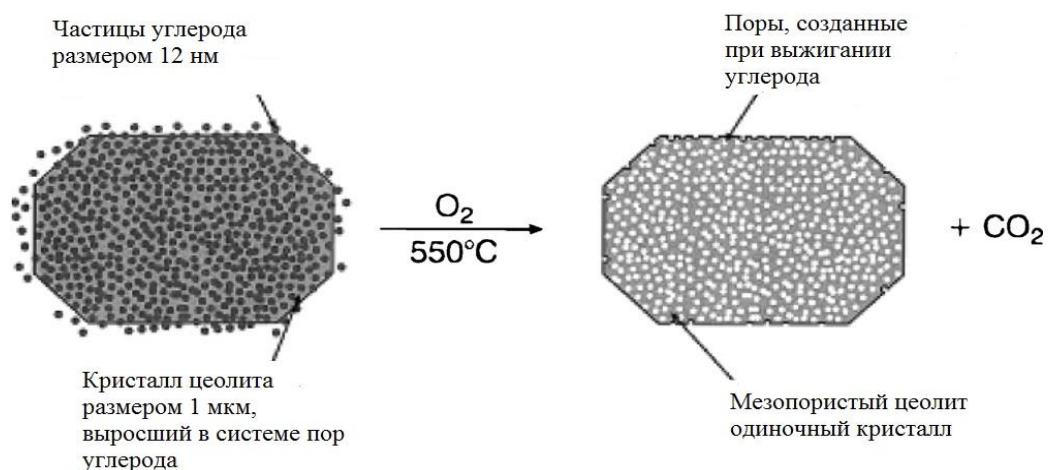


Рисунок 1.11 – Схематичное изображение получения мезопористого цеолита с использованием наноструктурированного углеродного темплата (адаптировано из [119])

При удалении углерода образуются пустоты сферической формы, которые могут быть связаны как с микропорами и внешней поверхностью кристаллов цеолитов, так и находиться изолированно, что препятствует транспорту крупных молекул. При использовании углеродных нанотрубок в качестве темплата [119,120] получены цеолиты с одинаковыми и прямыми мезопорами (12-30 нм), в соответствии с диаметром углеродных нанотрубок (рисунок 1.12). Если нанотрубки достаточно длинные, то прямые мезопоры могут проходить через кристаллы цеолита, что благоприятно для транспорта крупных молекул. Аналогичные мезопористые цеолиты были получены при использовании в качестве темплата нановолокон, которые значительно дешевле, чем нанотрубки [121].

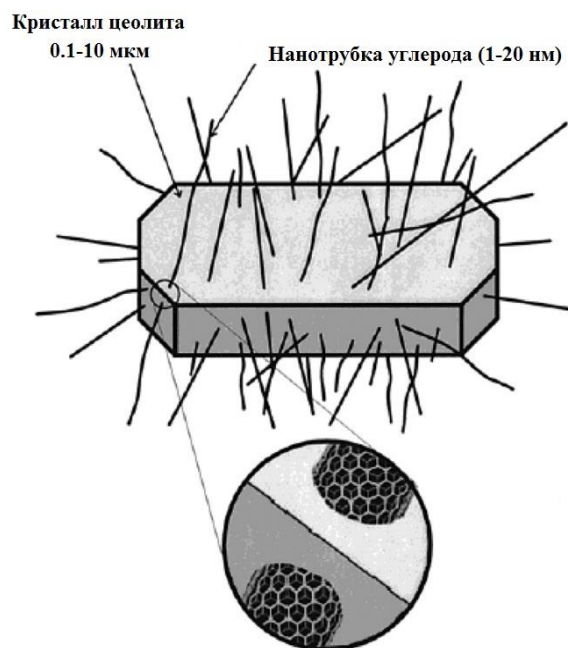


Рисунок 1.12 – Схематичное изображение кристалла мезопористого цеолита с использованием наноструктурированного углеродного темплата (адаптировано из [119])

Методики приготовления мезопористых цеолитов включают пиролиз формальдегидных смол в порах MCM-41, MCM-48 и SBA-15, растворение силикатной матрицы, и синтез цеолитов с использованием полученного углеродного материала для создания мезопор [122]. Хотя исходные материалы имеют упорядоченную мезоструктуру, в полученных цеолитных образцах, обладающих высокой кристалличностью, упорядоченной мезопористой структуры не обнаружено. Аналогично был приготовлен цеолит ZSM-5 с высокой кристалличностью и с неупорядоченными мезопорами, используя CMK-3 в качестве темплата [123]. При использовании CMK-1 и CMK-3 в качестве темплатов и при строго определенном времени кристаллизации были получены мезопористые алюмосиликаты RMM-1 и RMM-3 [124]. Оба образца обладают мезопористой структурой, но пики в спектре РФА, соответствующие кристаллической фазе цеолитов, имеют низкую интенсивность. Предполагается, что в состав этих материалов входят мезопористые структуры типа MCM-48 и SBA-15, а наноразмерные частицы цеолита встроены в стенки мезопор. Эти результаты показали сложность синтеза упорядоченных мезопористых материалов, содержащих кристаллическую фазу цеолитов, при использовании в качестве темплатов CMK, потому что размер пор CMK слишком мал (2-10 нм) для размещения стабильных нанокристаллов.

Мезопоры в составе силикалита со структурой MFI были получены при использовании углеродного материала, полученного путем пиролиза смеси сахарозы с серной кислотой и коллоидным оксидом кремния. Приготовленный углеродный материал добавляли в гель, полученный упариванием смеси ТЭОС и ТРАОН. В ходе гидротермального синтеза растущие кристаллы цеолита частично инкапсулируют пористый углеродный темплат. После прокаливании темплат удаляется, и образуется цеолит с неупорядоченными мезопорами. Показано, что каналы мезопористого углерода не способны действовать как темплат для формирования мезопор, связанных с поверхностью цеолитных кристаллов. [125]. Недавно появились сообщения об алюмосиликатном материале (OMZ-1), обладающем упорядоченной структурой мезопор с полностью кристаллическими стенками, имеющими цеолитную структуру ZSM-5. OMZ-1 был получен путем перекристаллизации нанокompозита Al/SBA-15/CMK-5 в присутствии ТРАОН [126].

Темплаты из углеродного и полимерного аэрогеля

Мезопористый углеродный аэрогель и резорцин-формальдегидный аэрогель были использованы в качестве темплатов для синтеза мезопористых цеолитов, таких как ZSM-5 и Y (рисунок 1.13) [127 -130].

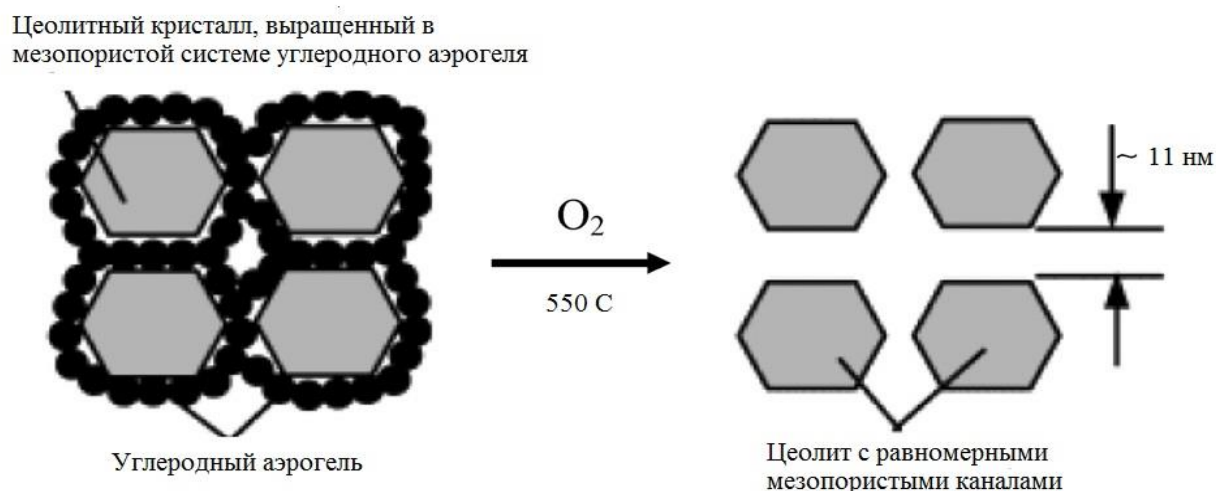


Рисунок 1.13 – Схематичное изображение получения мезопористого цеолита с использованием углеродного аэрогеля, состоящего из равномерно связанных частиц углерода (адаптировано из [72])

Оба аэрогеля имеют намного больший размер и толщину стенок мезопор по сравнению с СМК. Мезопористый аэрогель получали путем полимеризации резорцина и формальдегида с последующим высушиванием в CO_2 в сверхкритических условиях [131]. Такая обработка способствует образованию открытых и равномерных пор. После пиролиза в токе азота при $1050^\circ C$ мезопористый резорцин-формальдегидный аэрогель был превращен в мезопористый углеродный аэрогель.

Темплаты из катионных полимеров

Мезопористые цеолиты, синтезированные с помощью наноструктурированных темплатов углерода, показали хорошие диффузионные и каталитические свойства [72], но их промышленное применение ограничено в связи со сложностью процедуры синтеза и гидрофобностью углеродных темплатов. Для упрощения синтеза мезопористых цеолитов было предложено использовать мезоструктурные «мягкие» темплаты, поскольку они способны легко структурироваться вместе с алюмосиликатами во время синтеза. Выбор таких темплатов должен учитывать следующие факторы: 1) стабильность в щелочной среде и при относительно высоких температурах (до $140-180^\circ C$); 2) темплаты должны легко взаимодействовать с диоксидом кремния (поскольку в щелочной среде частицы оксида кремния заряжены отрицательно, темплаты несущие положительные заряды, имеют преимущество); 3) темплаты должны иметь размеры, соответствующие требуемым размерам мезопор, и их форма в водных растворах должна быть нитевидной; 4) темплаты должны обладать относительно невысокой стоимостью, что является важным для крупномасштабных производств мезопористых цеолитов в промышленности.

Опубликован универсальный и легкий путь синтеза иерархических мезопористых цеолитов (Бета) с использованием в качестве темплата катионного полимера – хлорида

полидиаллилдиметиламмония [132]. Этот полимер несет положительный заряд и остается стабильным до 200°C. Он гомогенно распределяется в кристаллизационном геле и в ходе гидротермального синтеза полностью встраивается в кристаллы цеолитов (рисунок 1.14).

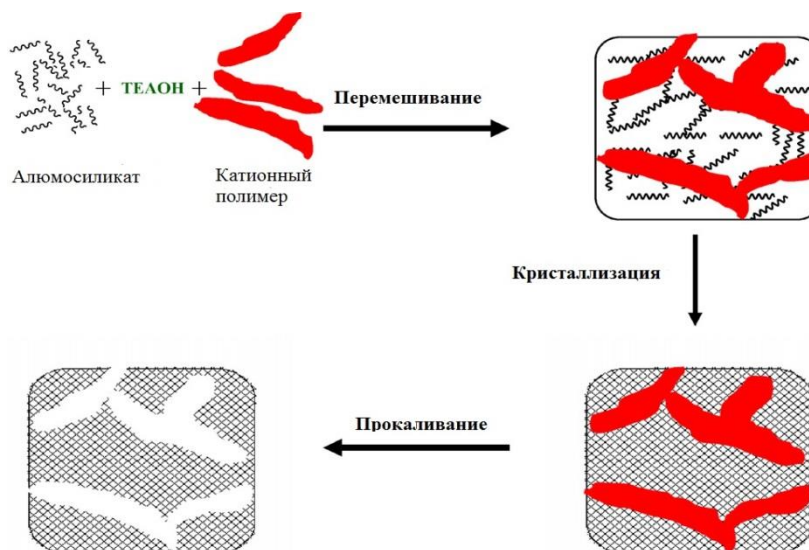


Рисунок 1.14 – Схематичное изображение получения мезопористого цеолита с использованием катионного полимера в качестве темплата (адаптировано из [72])

После прокаливания при 550°C для удаления органических темплатов были получены иерархические мезопористые цеолиты. Мезопоры частично связаны между собой и с внешней поверхностью частиц цеолита, формируя иерархическую структуру пор. Этот метод открыл возможность для синтеза иерархических мезопористых цеолитов, таких как ZSM-5 [132], X [133] и Y, широко используемых в промышленности.

В 2008 году был успешно произведен синтез мезопористых цеолитов бета и ZSM-11 [134] с использованием коммерческих полимеров (поливинилбутираль) в качестве темплатов для формирования мезопор. Несмотря на то, что поливинилбутираль не имеет заряда, он легко смешивается с неорганическими материалами, что обеспечивает взаимодействие между алюмосиликатом и поливинилбутиралем при синтезе цеолитов. Было установлено, что полученный цеолит имеет упорядоченную микропористую структуру со встроенными разупорядоченными мезопорами. Мезопористый цеолит показал увеличенную стабильность в ходе каталитической конверсии триметилбензола. Присутствие мезопор в кристаллах цеолита способствует снижению скорости дезактивации катализатора, что связано с улучшением массообмена и снижением интенсивности коксообразования по сравнению с обычным цеолитом.

Кремнийорганические темплаты

Известно, что кремнийорганические соединения хорошо полимеризуются в щелочной среде. Таким образом, при синтезе в щелочной среде алкилоксисиланы могут образовывать полимерный темплат и взаимодействовать с алюмосиликатами с

образованием мезопористых цеолитов. Кремнийорганическое соединение $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}$ было использовано как структурообразующий агент для синтеза мезопористого цеолита с контролируемой пористостью [135]. В водном щелочном растворе амфифильное кремнийорганическое соединение имеет как положительный заряд, так и силанольные группы, что обеспечивает эффективное взаимодействие с алюмосиликатами. В ходе синтеза амфифильный алюмосиликат обычно добавляли к готовой смеси компонентов для приготовления цеолита MFI, содержащей анион тетрапропиламмония в качестве темплата. Мезопористый цеолит типа MFI получается после удаления органического темплата прокаливанием. Диаметр пор полученного цеолита находится в диапазоне 2-20 нм в зависимости от молекулярной структуры кремнийорганического темплата и условий гидротермального синтеза. Таким же способом можно получить цеолиты типа LTA [135] и алюмофосфатные цеолитные материалы [136].

Сравнение свойств мезопористых цеолитов с обычными цеолитами и с упорядоченными мезопористыми материалами (такими как MCM-41) показало, что каталитическая активность мезопористого цеолита MFI выше, чем у традиционного цеолита, при каталитических превращениях с участием крупных молекул, например, при взаимодействии бензальдегида с пентаэритритом, конденсации бензальдегида с 2-гидроксиацетофеноном, этерификации бензилового спирта с гексановой кислотой [137]. Селективное деалюминирования поверхностных атомов алюминия на стенках мезопор с помощью винной кислоты приводит к почти полной потере активности мезопористых MFI в конверсии крупных молекул. При этом в каталитических превращениях небольших молекул мезопористые цеолиты продемонстрировали высокую каталитическую активность даже после селективного деалюминирования. Приведенные результаты показали, что каталитические реакции с участием небольших молекул проходят в микропорах, а присутствие мезопор благоприятно для массообмена.

Темплаты органического происхождения

Большая часть темплатов, описанных выше, достаточно дорогие и труднодоступные, что ограничивает их использование в промышленном синтезе цеолитов.

В последнее время большое внимание уделяется синтезу иерархических цеолитных носителей с заданной структурой при использовании природных веществ, таких как крахмал [138,139], натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы [139], целлюлоза [140], а также безтемplatному синтезу цеолитов [141]. Преимуществом указанных способов является относительная низкая стоимость используемых темплатов, доступность и возможность получения на их основе иерархических цеолитов.

Цеолит с иерархической микро-мезо-макропористой структурой синтезирован с использованием наночастиц оксида кремния и крахмального геля в качестве мезотемплата [138]. Также проведен синтез мезопористого модифицированного цеолита ZSM-5 с иерархической пористой структурой с использованием гидроксида тетрапропиламмония для формирования структуры MFI и крахмала как вторичного темплата [142]. Иерархический мезопористый ZSM-5 получен с использованием белого хлеба в качестве гидрофильного мезотемплата [143]. Полученный цеолит обладал гидротермальной стабильностью и высокой каталитической активностью в реакциях крекинга углеводородов и других процессах. Описан простой способ синтеза одиночных кристаллов мезопористого цеолита с использованием дешевых темплатов – крахмала и Na-КМЦ [139]. Крахмал является нетоксичным, безвредным, биоразлагаемым и экологически чистым природным продуктом. Натриевая соль КМЦ получается из природной целлюлозы и, как крахмал, широко применяется в различных областях.

Исследованы цеолиты, синтезированные с использованием древесных опилок кедра и бамбука с размером пор 10-20 мкм и 2-20 мкм соответственно [140]. Чтобы полностью повторить макро- и микроструктуру древесных опилок, необходимо создать очень тонкие, равномерные цеолитные мембраны на стенках ячеек. Сначала стенки древесных опилок были обработаны катионным полиэлектролитом, после чего на них нанесли отрицательно заряженные нанокристаллы силикалита-1 (около 80 нм), которые были использованы как затравочные кристаллы (рисунок 1.15).

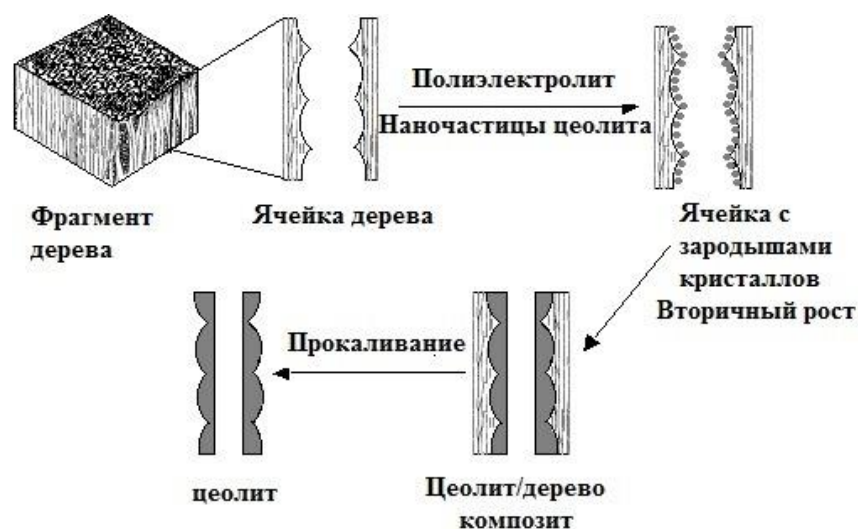


Рисунок 1.15 – Схематичное изображение получения иерархически упорядоченного цеолита с использованием древесных опилок. Ячейка с изогнутой внутренней линией используется для иллюстрации процедуры приготовления (адаптировано из [140])

Затем ячейку с зародышами кристаллов промывали для удаления несвязанных с древесиной зародышей цеолита и проводили выращивание цеолита в новом кристаллизационном растворе при кипячении в течение 1 дня при 110°C до образования

композита цеолит/дерево. Иерархически упорядоченный цеолит был получен после удаления дерева при прокаливании на воздухе при 550°C.

Таким образом, мезопористая структура цеолита может быть получена путем введения различных добавок – углерода, полимерных и кремнийорганических материалов, различных темплатов органического происхождения. Использование вторичных темплатов для синтеза цеолитов позволяет получать цеолиты как с неупорядоченной, так и с упорядоченной мезопористой структурой. Выбор темплата зависит от конкретной задачи синтеза и исходных веществ, используемых для синтеза цеолита.

1.3 Активные компоненты катализаторов ароматизации метана

В 1990-х годах для процесса ароматизации метана был предложен эффективный молибденсодержащий катализатор на основе цеолита H-ZSM-5. Проведение реакции в бескислородных условиях обеспечивает высокую селективность образования бензола [144]. Кроме того, в процессе образуется большое количество водорода: 9 моль(H_2)/моль(C_6H_6) [98]. Расчеты термодинамического равновесия промежуточных реакций процесса ароматизации метана и равновесных концентраций соответствующих продуктов в интервале температур 527–927°C показали, что в рассматриваемом диапазоне температур реакция ароматизации метана термодинамически более выгодна, чем его превращение в этан или этилен. В частности, при 727°C равновесная конверсия метана в бензол составляет 13,8 %.

В качестве активных металлов для систем M/ZSM-5 также применяются: Mo, W, Fe, V, Cr, Mn, Co, Ga. Ключевыми факторами эффективности являются структура каналов, кислотность цеолита, валентность и распределение активного металла, а также его количество.

Известно об активности и стабильности катализатора на носителе ZSM-5, приготовленном с использованием вольфрама [25,145]. Катализатор на цеолите ZSM-5 с добавкой вольфрама готовили двумя способами: пропиткой нейтральным раствором и раствором в H_2SO_4 при pH = 2 – 4. Оба катализатора продемонстрировали хорошие показатели в процессе ароматизации. Конверсия и селективность на катализаторе W- H_2SO_4 /HZSM-5 выше, чем W/HZSM-5. Конверсия метана на образце W- H_2SO_4 /HZSM-5 сильно зависит от отношения Si/Al. Максимальное значение конверсии достигается при Si/Al = 30, увеличение отношения Si/Al приводит к снижению конверсии метана.

Конверсия метана и селективность по ароматическим углеводородам зависят от объемной скорости газа. С увеличением времени протекания процесса происходит снижение активности катализатора 3%W- H_2SO_4 /HZSM-5, а при высоких объемных скоростях газа снижается конверсия метана и образование ароматических углеводородов.

Максимальное значение конверсии достигается при 700°C и составляет 9,6%. Максимальная селективность в отношении образования ароматических углеводородов достигает 97%.

Реакция ароматизации метана была исследована в присутствии катализатора Mn/HZSM-5 [146]. Систему Mn/HZSM-5 готовили пропиткой носителя раствором тетрагидрата ацетата марганца с последующим прокаливанием. При 750°C на катализаторе 4%Mn/HZSM-5 была получена конверсия метана 4,4% при выходе ароматических углеводородов 4,0%.

Ряд опытов поставлен для исследования катализаторов на основе HZSM-5 с использованием в качестве активного металла кобальта с добавлением галлия. Содержание кобальта варьировалось от 0,5 до 3 масс. % при содержании Ga 2 масс. % [147]. Катализаторы готовили пропиткой цеолита водными растворами нитратов кобальта и галлия. Увеличение содержания Co ведет к резкому увеличению выхода бензола и селективности в отношении его образования. Максимальный выход ароматических соединений был получен в присутствии системы 2%Co-2%Ga/HZSM-5 и составил 9,9 масс. % при конверсии метана 12,8%. Максимальная селективность по бензолу – 66,5%. Указанное увеличение селективности по бензолу сопровождается значительным подавлением образования углерода. Селективность по нафталину оставалась практически постоянной.

Наибольшее внимание было уделено катализаторам, использующим в качестве активного компонента молибден (Mo/HZSM-5). Катализаторы Mo/ZSM-5 были исследованы в широком диапазоне содержаний молибдена. Согласно приведенным литературным данным, конверсия метана превышает 11% при 700°C и 16% при 750°C, и даже после 30 ч составляет более 6%, максимальная конверсия достигает 25% [148]. Селективность по бензолу составляет в среднем 55%, а по нафталину – 10% [149]. Средний выход бензола находится в интервале 6-7 масс. %.

Цеолитные катализаторы на основе молибдена являются на сегодняшний день наиболее перспективными для использования в реакции ароматизации метана. Несмотря на то, что в реакции ароматизации обнаружена активность таких металлов, как вольфрам, железо, марганец, цинк, их показатели уступают молибденсодержащим катализаторам [150].

На стадии приготовления катализатора при нанесении оксида молибдена большая его часть располагается на внешней поверхности цеолита, однако в ходе прокаливания диффундирует в поры, взаимодействуя с БКЦ носителя. В ряде работ именно эти комплексы молибдена рассматриваются как центры активации метана [151]. Согласно

другим представлениям, катализатор ароматизации метана является бифункциональным – активация метана происходит на карбидных или карбоксидных частицах молибдена, а олигомеризация с образованием ароматических соединений протекает на БКЦ цеолита [19].

Таким образом, особенности морфологического строения цеолита ZSM-5 и распределения кислотных центров обеспечивают максимальную конверсию метана и высокую селективность в отношении образования бензола при проведении реакции ароматизации метана на катализаторе Mo/ZSM-5 на его основе. Возможность получения цеолита типа MFI с упорядоченной мезопористой иерархической системой является перспективным процессом синтеза высокоселективных катализаторов, обладающих более высокой активностью и стабильностью работы в реакции ароматизации метана.

1.4 Выводы

На основе анализа современной научно-технической литературы, затрагивающей проблему приготовления носителей для катализаторов ароматизации метана, сделаны следующие выводы:

1) Предпочтительными для использования в качестве носителей катализаторов ароматизации метана являются цеолиты, в системе пор которых присутствуют 10-членные каналы с диаметром, близким к кинетическому диаметру бензола $\sim 5,5 \text{ \AA}$ (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, MCM-22, MCM-49, IM-5, TNU-9).

2) Иерархическая (мезопористая) система пор в цеолитном носителе, в которой микропоры сочетаются с мезопорами, способствует протеканию реакции ароматизации метана.

3) Микропоры цеолитного носителя содержат каталитически активные центры, в то время как мезопоры выполняют транспортную функцию. Наличие мезопор облегчает транспорт реагентов из газовой фазы к микропорам и позволяет выводить продукты ароматизации, предотвращая реакции уплотнения, что повышает устойчивость к закоксуыванию катализатора, нанесенного на цеолит с иерархической системой пор.

4) Приготовление цеолитов типа MFI в порах мезопористых силикатов приводит к образованию аморфной алюмосиликатной матрицы, с мелкими цеолитными частицами на поверхности или в порах. Отсутствие объемной микропористой фазы снижает каталитически активную поверхность образца и селективность в отношении образования ароматических продуктов.

5) Формирование мезопор путем гидротермальной и химической обработки, в том числе растворами гидроксида натрия, гексафторсилката аммония, щавелевой кислоты и оксалата аммония приводит также и к изменению соотношения Si/Al, что при условии

выбора оптимальных условий обработки оказывает положительное влияние на каталитические свойства.

6) Введение в кристаллизационный гель в процессе синтеза цеолита различных вторичных темплатов позволяет получать мезопоры при сохранении микропористой структуры цеолита.

7) Введение в качестве вторичного темплата особо мелкодисперсных частиц углерода с размером, близким к диаметру планируемых мезопор (нанопорошок, аэрогель), позволяет получать равномерное распределение мезопор в цеолитном носителе.

8) Для получения мезопор в качестве вторичного темплата могут быть использованы экологичные и дешевые природные материалы, например, крахмал и карбоксиметилцеллюлоза.

9) Особенности морфологического строения цеолита ZSM-5 и распределения кислотных центров обеспечивают максимальную конверсию метана и высокую селективность в отношении образования бензола при проведении реакции ароматизации метана на катализаторе Mo/ZSM-5 на его основе. Возможность получения цеолита типа MFI с упорядоченной мезопористой системой является перспективным процессом синтеза высокоселективных катализаторов, обладающих высокой активностью и стабильностью работы в реакции ароматизации метана.

10) Кислотные свойства цеолита сохраняются без нарушения целостности кристаллической структуры, если вторичную мезопористость создать за счет использования твердых частиц-темплатов, введенных на стадии приготовления кристаллизационного геля. Создание мезопористых цеолитных структур является перспективным направлением в области приготовления цеолитных носителей. При этом сохраняется отношение Si/Al в решетке цеолита, а также оптимальное соотношение БКЦ и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ). Данные системы позволяют ускорить массообмен в пористой структуре катализатора и способствуют повышению выхода ароматических углеводородов. Направленное изменение состава синтезируемых продуктов, сочетающих системы микро- и мезопор, варьирование размера кристаллитов остаются по-прежнему менее изученными способами регулирования свойств цеолитных носителей и требуют комплексного подхода к изучению данной проблемы.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Методики синтеза цеолитных носителей

2.1.1 Методика получения водородной формы коммерческого цеолита ZSM-5

В качестве коммерческого образца ZSM-5-комм. был использован цеолит фирмы Zeolyst ZSM-5(30) (CBV-3024E). До приготовления металл-цеолитного катализатора исходную аммонийную форму цеолита $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ переводили в водородную при прокаливании при 550°C в течение 5 ч (скорость нагрева - $1^\circ\text{C}/\text{мин}$).

2.1.2 Методика синтеза микропористых мелкокристаллических цеолитов типа MFI

Навеску гидроксида натрия («Лабтех») растворяли в дистиллированной воде, после чего добавляли расчетное количество алюмината натрия (Sigma Aldrich, содержание Al_2O_3 53,6 масс. %) при постоянном перемешивании. После полного растворения реактивов в полученный прозрачный раствор добавляли раствор структурообразующего агента гидроксида тетрапропиламмония (ТРАОН) (Acros Organics, 25 масс. %). После образования гомогенной смеси в раствор добавляли тетраэтилортосиликат (ТЭОС) (Acros Organics, 98%) и перемешивали до образования однородного геля. Полученный гель имел следующие мольные соотношения: $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 10\text{ТРАОН}: 2,1\text{Na}_2\text{O}: \text{XН}_2\text{O}$, где X – количество воды, 690 и 1380. Гель помещали в реактор из нержавеющей стали автоклава Parr 4575 (Parr Instrument Company, США) (рисунок 2.1) и синтезировали при постоянном перемешивании на скорости 200 об/мин при аутогенном давлении, 180°C в течение 72 часов.

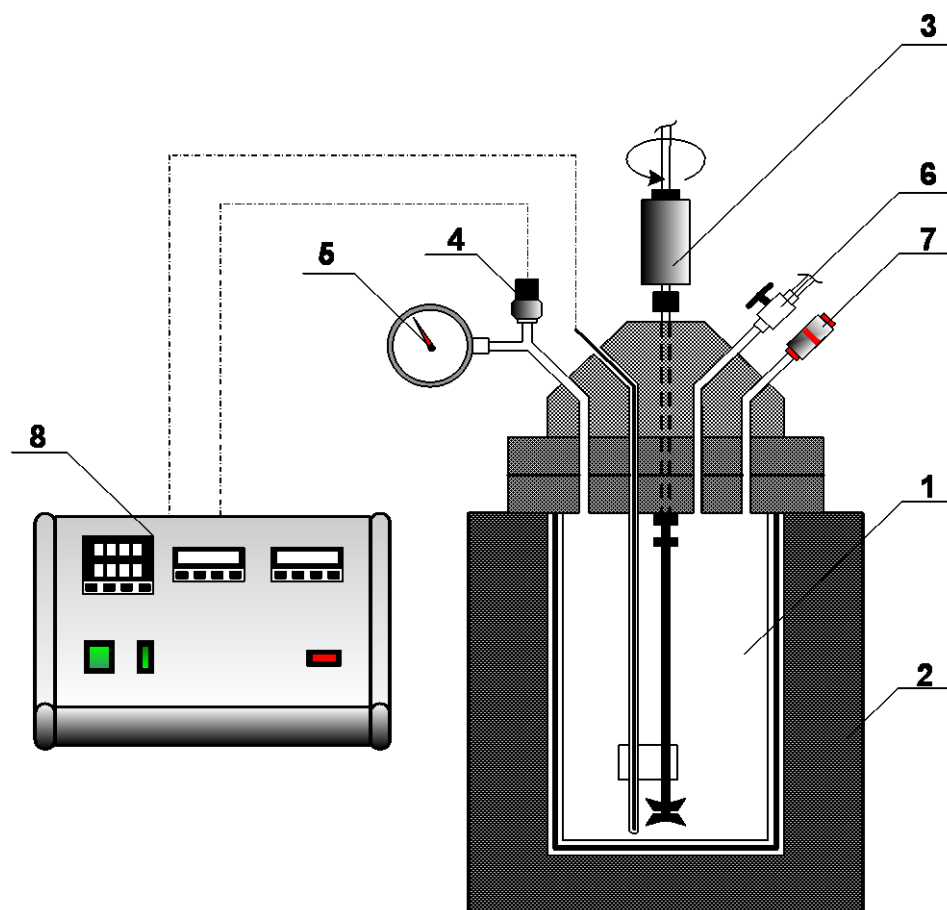


Рисунок 2.1 – Общая схема реактора высокого давления Автоклава Parr 4575
1 – автоклав, 2 – нагревательная рубашка, 3 – механическая мешалка, 4 – датчик давления, 5 – манометр, 6 – линия сброса, 7 – предохранительный клапан, 8 – блок управления

Автоклав Parr 4575 представляет собой реактор высокого давления, состоящий из блока управления и контроля, перемешивающего устройства с приводом, а также реакторной ячейки с нагревательной рубашкой, датчика давления и подключенной линии сброса (рисунок 2.1). Устройство позволяет осуществлять синтезы при температуре до 375°C, аутогенном давлении до 200 атм и скорости перемешивания до 1000 об/мин. К валу механической рубашки и датчику давления предусмотрена подача охлаждающей воды для минимизации износа подшипников мешалки и чувствительных элементов датчика давления (на рисунке не показано). В крышке реакторной ячейки установлен аварийный клапан, срабатывающий при превышении давления внутри реактора свыше 200 атм.

Кристаллическую твердую фазу после охлаждения автоклава до комнатной температуры отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до pH=7 и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в течение 8 ч. Прокаливание проводили при 550°C в течение 5 часов (скорость нагрева - 1°C/мин).

Аналогично был приготовлен и микропористый мелкокристаллический цеолит типа MFI с использованием в качестве темплата триэтилентетрамина (ТЭТА) (Acros Organics, 60 масс. %). Полученный гель имел следующие мольные соотношения: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9ТЭТА : $1250\text{H}_2\text{O}$.

2.1.3 Методика синтеза микропористых крупнокристаллических цеолитов типа MFI

Навеску гидроксида натрия растворяли в дистиллированной воде при постоянном перемешивании, после чего добавляли расчетное количество алюмината натрия. После полного растворения реактивов в полученный прозрачный раствор вводили раствор триэтилентетрамина в качестве структурообразующего агента (Acros Organics, 60 масс. %). После образования гомогенной смеси в раствор добавляли расчетное количество тетраэтилортосиликата и перемешивали до образования однородного геля. Полученный гель имел следующие мольные соотношения: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9ТЭТА : XH_2O , где $X = 650$ и 450 . Гель помещали в реактор из нержавеющей стали автоклава Рагг 4575 и синтезировали при постоянном перемешивании на скорости 200 об/мин при аутогенном давлении, 180°C в течение 96 ч. Кристаллическую твердую фазу после охлаждения автоклава до комнатной температуры отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в течение 8 ч. Прокаливание проводили при 550°C в течение 5 часов (скорость нагрева - $1^\circ\text{C}/\text{мин}$).

2.1.4 Методики синтеза мезопористых крупнокристаллических цеолитов типа MFI

Методика синтеза мезопористого цеолита с использованием углеродистой мезоматрицы

Синтез мезопористых цеолитов типа MFI с использованием наночастиц углерода аналогичен синтезу соответствующего микропористого цеолита ZSM-5, но с добавлением в конечный гель нанопорошка углерода Carbon Black nanopowder (99%, PlasmaChem GmbH). Количество вводимого вторичного темплата рассчитывали, исходя из мольного соотношения в составе кристаллизационного геля $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 9ТЭТА : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: $650\text{H}_2\text{O}$: 150C .

После образования гомогенной смеси в гель добавляли навеску частиц углерода. Полученную суспензию перемешивали 1-2 ч, а затем помещали в реактор из нержавеющей стали автоклава Рагг 4575. Кристаллизацию цеолита проводили при аутогенном давлении и 180°C на протяжении 96 ч при постоянном перемешивании со скоростью 200 об/мин. Кристаллическую твердую фазу после охлаждения автоклава до комнатной температуры отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали

дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в течение 8 ч. Прокаливание проводили при 550°C в течение 6 ч в потоке воздуха для полного удаления углерода (скорость нагрева - $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Методика синтеза мезопористого цеолита с использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

Синтез мезопористого цеолита с использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы аналогичен синтезу микропористого цеолита ZSM-5, но с добавлением в конечный гель навески Na-КМЦ. Количество вводимого вторичного темплата рассчитывали, исходя из мольного соотношения в составе кристаллизационного геля $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 9\text{TЭТА}: 3,4\text{Na}_2\text{O}: 650\text{H}_2\text{O}: 150\text{Na-СМС}$.

В полученный гель при постоянном перемешивании добавляли навеску натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Sigma Aldrich), предварительно разогрев раствор до $55\text{--}60^{\circ}\text{C}$ для лучшего растворения полимера. После полного растворения соли и образования вязкого густого однородного раствора смесь переносили в реактор из нержавеющей стали автоклава Рагг 4575. Кристаллизацию цеолита проводили при аутогенном давлении и 180°C на протяжении 96 ч при постоянном перемешивании со скоростью 200 об/мин. Кристаллическую твердую фазу после охлаждения автоклава до комнатной температуры отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и высушивали при 100°C в сушильном шкафу в течение 8 ч. Прокаливание проводили при 550°C в течение 6 часов в потоке воздуха с целью наиболее полного разложения органического полимера (скорость нагрева - $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$).

Методика синтеза мезопористого цеолита с использованием блок-сополимера Pluronic P123

Синтез мезопористого цеолита с использованием сополимера Pluronic P123 аналогичен синтезу микропористого цеолита типа MFI, но с предварительным растворением ПЭГ-ППГ-ПЭГ Pluronic P123 (Sigma Aldrich) в объеме дистиллированной воды при $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$ в течение 8 ч. Количество вводимого вторичного темплата рассчитывали, исходя из мольного соотношения в составе кристаллизационного геля $1\text{Al}_2\text{O}_3: 30\text{SiO}_2: 9\text{TЭТА}: 3,4\text{Na}_2\text{O}: 650\text{H}_2\text{O}: 150\text{P123}$. Последующая очередность добавления всех реагентов аналогична синтезу микропористого ZSM-5.

Кристаллизацию цеолита проводили после полного образования вязкого густого однородного раствора в автоклаве из нержавеющей стали при аутогенном давлении и 180°C на протяжении 96 ч при постоянном перемешивании со скоростью 200 об/мин. Кристаллическую твердую фазу после охлаждения автоклава до комнатной температуры отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой до $\text{pH}=7$ и

высушивали при 100°C в сушильном шкафу в течение 8 ч. Прокаливание проводили при 550°C в течение 6 ч в потоке воздуха с целью полного разложения органического полимера (скорость нагрева - 1°C/мин).

2.1.5 Методика проведения ионного обмена Na-формы ZSM-5

Получаемую после кристаллизации натриевую форму каждого из синтезированных цеолитов Na-ZSM-5 переводили в аммонийную форму путем двукратной обработки 0,5М раствором нитрата аммония при 80°C в течение 3-х часов при постоянном перемешивании. Кратность ионного обмена в растворе нитрата аммония и температура процесса выбраны на основе экспериментальных данных, полученных в разделе 3.2.1. После первого ионного обмена цеолит отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали 1 л дистиллированной воды, высушивали 1 ч при 100°C. После второго ионного обмена цеолит отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали 2 л дистиллированной воды, высушивали 8 ч при 100°C и затем прокаливали при 550°C в течение 5 часов (скорость нагрева - 1°C/мин) с целью получения водородной формы H-ZSM-5.

2.2 Методика синтеза катализаторов

Молибден-цеолитные катализаторы ароматизации метана, содержащие 4 мас. % молибдена, готовили по методу твердофазного синтеза. Для этого проводили смешение водородной формы цеолита H-ZSM-5(30) с оксидом молибдена (Acros Organics, >99%). Цеолит перетирали в агатовой ступке 30 минут, после чего прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 6 часов (1°C/мин). Полученный порошок спрессовывали, измельчали, перетирали и просеивали, отделяя фракцию 200-425 мкм. Поскольку в ряде работ было отмечено снижение конверсии метана и селективности образования ароматических углеводородов при увеличении температуры прокаливания Mo/ZSM-5 катализаторов до 700°C [152,153], для приготовления катализаторов ароматизации была выбрана температура прокаливания 550°C.

2.3 Синтезированные цеолиты, катализаторы и их условные обозначения

Перечень синтезированных цеолитных носителей, катализаторов на их основе и их условные обозначения представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Синтезированные цеолитные носители и катализаторы на их основе

Наименование образца катализатора	Цеолитный носитель	Используемый темплат	Мольное соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$	Размер кристаллов по данным СЭМ, мкм	Вторичный мезотемплат
Mo/ZSM-5-S	ZSM-5-S	ТРАОН	1/1380	0,10-0,15	-
Mo/ZSM-5-S2	ZSM-5-S2	ТЭТА	1/1250	0,10-0,15	-
Mo/ZSM-5-M	ZSM-5-M	ТРАОН	1/690	0,80-1,00	-
Mo/ZSM-5-L	ZSM-5-L	ТЭТА	1/650	1,50-1,70	-
Mo/ZSM-5-L2	ZSM-5-L2	ТЭТА	1/450	-	-
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	ZSM-5-L-meso-P123	ТЭТА	1/650	1,10-1,30	блок-сополимер Pluronic P123
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	ZSM-5-L-meso-CMC	ТЭТА	1/650	1,60-1,80	Na-KMЦ
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	ZSM-5-L-meso-CB	ТЭТА	1/650	1,50-1,70	нанопорошок углерода Carbon Black nanopowder
Mo/ZSM-5-комм.	ZSM-5-комм. (Zeolyst CBV-3024E)	-	-	< 0,10	-

2.4 Исследование каталитических свойств образцов в реакции ароматизации метана

2.4.1 Методика проведения каталитического теста

Катализаторы ароматизации метана испытывали в проточном реакторе с неподвижным каталитическим слоем. Реактор выполнен из жаропрочного сплава ХН45Ю размером 370x16 мм с толщиной стенки 2,5 мм. Катализатор фракции 0,2-0,425 мм объемом 4 мл помещали в реактор, эскиз которого приведен на рисунке 2.2.

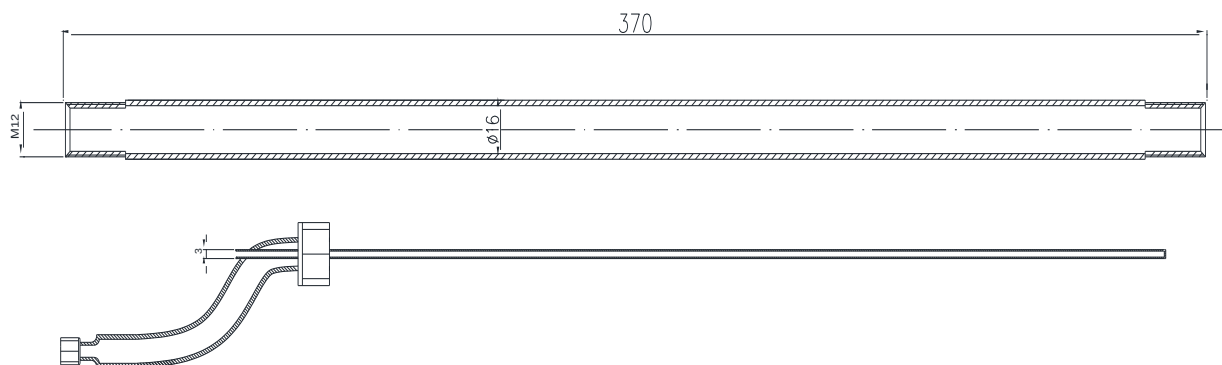


Рисунок 2.2 – Лабораторный реактор ароматизации метана и отводная трубка

В реактор вмонтирована отводная трубка из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т с предварительно установленными металлическими сетками для фиксации каталитического слоя, при этом до и после каталитического слоя помещали слой кварцевого стекла (фракция 0,5-1,0 мм). Через отводную трубку продукты ароматизации метана направляются по обогреваемым линиям к хроматографу. В отводную трубку впаян термопарный канал, имеющий длину, равную длине реактора.

После загрузки катализатора в реактор ароматизации и проверки системы на герметичность производили подключение термопар и включали обогрев отходящих линий. Затем сбрасывали давление в реакторе до атмосферного с помощью регулятора давления, перекрывали подачу азота, открывали подачу смеси метан/азот.

В качестве сырья для процесса конверсии использовали смесь состава 75% CH_4 : 25 % N_2 (об.). Расход смеси задавали с помощью регулятора расхода фирмы Bronkhorst, скорость подачи смеси составляла $V_{\text{CH}_4}=1500 \text{ мл}(\text{CH}_4)/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Азот выполняет функцию инертной метки. Каталитические испытания проводили при 700°C (скорость нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) и атмосферном давлении [154]. С помощью регулятора расхода задавали расход метансодержащей смеси в зависимости от массы загруженного катализатора, соответствующего объемной скорости $W=1500 \text{ мл}(\text{CH}_4)/(\Gamma_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$. Колебания температуры в процессе переключения газовых потоков отслеживали и регулировали по данным термопар, помещенных в каталитический слой.

После завершения испытаний отключали нагрев реактора и отходящих линий, перекрывали подачу метансодержащего газа, открывали подачу азота и производили охлаждение в токе азота (объемная скорость N_2 2000 ч^{-1} , давление 1 атм).

Каталитический эксперимент для оценки стабильности работы катализатора с участием образца катализатора разработанного состава проводили на аналогичной установке, но включающей два параллельно работающих реактора с неподвижным каталитическим слоем в коротких циклах «синтеза-регенерации» (3 ч/3 ч). Когда в одном реакторе проводили каталитический эксперимент (в течение 3 ч), другой реактор находился на стадии регенерации. После завершения регенерации во втором реакторе включали подачу метансодержащего газа и проводили эксперимент на регенерированном катализаторе, а катализатор, загруженный в первый реактор, вновь регенерировали (в течение 3 ч). Процесс регенерации катализатора осуществляли в токе водородсодержащего газа при 850°C ($W_{\text{H}_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}$). Общая продолжительность каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации составила 100 ч.

2.4.2 Каталитическая лабораторная установка

Общая схема лабораторной каталитической установки ароматизации метана представлена на рисунке 2.3.

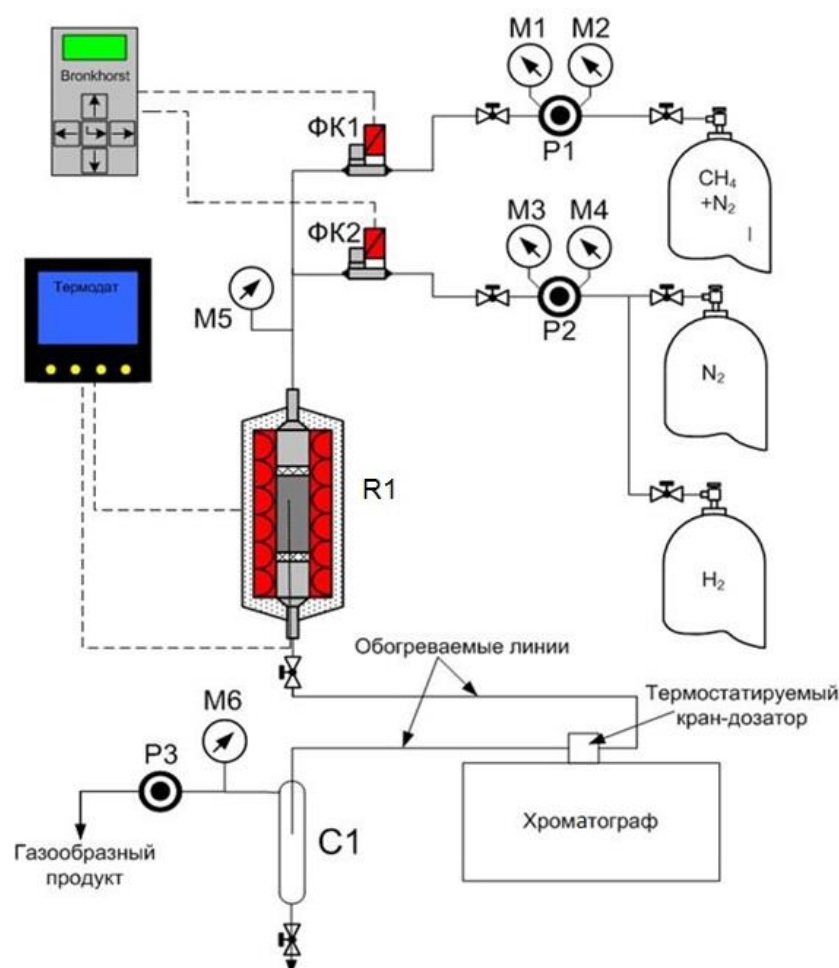


Рисунок 2.3 – Схема лабораторной установки для синтеза ароматических углеводородов из метана: ФК1, ФК2 – регуляторы расхода газа; P1, P2, P3 – регуляторы давления; M1 – M6 – манометры; R1 – реактор ароматизации метана; C1 – холодильник-конденсатор

Подачу водорода и азота в реактор контролировали регулятором расхода ФК2, а расход сырьевой смеси регулятором расхода ФК1 на контролирующем приборе Bronkhorst. Редукторы (P1, P2) снижают входное давление перед регуляторами расхода до значений на 3-4 атм выше рабочего.

Для нагрева и поддержания заданной температуры реактора использовали двухзонную электропечь. Она представляет собой керамическую трубку длиной 300 мм, на которой находятся 2 зоны с нагревательными элементами, выполненными из нихромовой проволоки диаметром 1 мм. Температурный профиль в реакционной зоне снимали расположенным по длине слоя пучком термопар. Управление нагревом и считывание показаний термопар осуществляли с помощью прибора «Термодат». Газо-сырьевой поток в реакторе направлен сверху вниз. Газовые магистрали на выходе из реактора поддерживали подогретыми до температуры 230°C во избежание их закупорки тяжелыми продуктами ароматизации метана.

2.4.3 Анализ исходных веществ и состава продуктов реакции

Для анализа исходной смеси и продуктов синтеза был использован он-лайн комплекс газовой хроматографии. Хроматограф оборудован термостатируемым высокотемпературным 10-ходовым дозирующим краном фирмы Valco и встроен в газовую магистраль на выходе из реактора. Линии на входе и на выходе из хроматографа оборудованы подогревом, что позволяет количественно анализировать продукты ароматизации метана до метилнафталина ($C_{11}H_{10}$) включительно.

Оборудование: газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М» компании «Мета-Хром» с двумя капиллярными колонками и двумя детекторами – пламенно-ионизационным и катарометром.

Первая колонка – HP-Plot MoleSieve, $30\text{м} \times 0.53\text{мм} \times 50\text{мкм}$, использовалась для анализа N_2 , CH_4 и CO . Неподвижная фаза – цеолит CaA. Объем петли ввода пробы 0,15 мл.

Вторая колонка – DB-Petro $50\text{м} \times 0,2\text{мм} \times 0.5\text{мкм}$, использовалась для анализа углеводородов C_1 - C_{11} . Неподвижная фаза – 100% полидиметилсилоксан. Объем петли ввода пробы 0,15 мл.

В качестве газа-носителя использовали гелий высокой чистоты (99,999%).

Параметры работы газового хроматографа:

- давление газа-носителя :
 - в первой колонке:
постоянное, 2 атм;
 - во второй колонке:
начальное давление 1,8 атм,
изобарический режим при начальном давлении – 11 мин,
скорость подъема до 2.3 атм – 0,022 атм/мин.
- температурная программа:
 - начальная температура термостата 40°C ,
 - изотермический режим при начальной температуре – 11 мин,
 - скорость подъема до 200°C – $7^\circ\text{C}/\text{мин}$;
- температура детектора 220°C .
- температура крана-дозатора 200°C .

Программное обеспечение: NetChrom 2.1 for Windows.

Метод расчета: внешний стандарт. Использовали три калибровочные смеси:

- смесь $N_2 + CO_2 + C_2H_6 + C_3H_8 + i-C_4H_{10} + C_4H_{10} + CH_4 + CO + H_2$, с составом, представленным в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Состав калибровочной смеси $N_2 + CO_2 + C_2H_6 + C_3H_8 + i-C_4H_{10} + C_4H_{10} + CH_4 + CO + H_2$

Компонент смеси	Объемная доля компонента, %
N_2	5,11
CO_2	5,16
C_2H_6	1,00
C_3H_8	1,05
$i-C_4H_{10}$	0,511
C_4H_{10}	0,98
CH_4	4,93
CO	25,37
H_2	остальное

- смесь $C_3H_6 + C_2H_4 + C_4H_8-1 + He$, с составом, представленным в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Состав калибровочной смеси $C_3H_6 + C_2H_4 + C_4H_8-1 + He$

Компонент смеси	Объемная доля компонента, %
C_2H_4	5,10
C_3H_6	0,497
C_4H_8-1	0,521
He	остальное

- смесь $CH_4 + H_2 + CO + Ar + N_2$ с составом, представленным в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Состав калибровочной смеси $CH_4 + H_2 + CO + Ar + N_2$

Компонент смеси	Объемная доля компонента, %
CH_4	29,97
CO	10,11
Ar	10,00
H_2	29,98
N_2	остальное

Концентрацию ароматических углеводородов рассчитывали с помощью поправочных коэффициентов для пламенно-ионизационного детектора через калибровочную кривую для пропана. В таблице 2.5 приведены значения поправочных коэффициентов для бензола, толуола и нафталина.

Таблица 2.5– Значения поправочных коэффициентов для расчета концентрации ароматических углеводородов

Компонент продуктовой смеси	Поправочный коэффициент k
C_6H_6	0,96
C_7H_8	0,97
$C_{10}H_8$	0,98

Концентрация индивидуального ароматического углеводорода рассчитывается по формуле:

$$C_{C_n} = \frac{C_{C_3H_8}}{3} \cdot n \cdot k,$$

Где C_{C_n} - концентрация соответствующего углеводорода, моль/л;

$C_{C_3H_8}$ - концентрация пропана, моль/л;

n – число атомов углерода в молекуле углеводорода ($n=6$ для бензола, $n=7$ для толуола и $n=10$ для нафталина);

k – поправочный коэффициент для ПИД.

2.4.4 Методика расчета основных показателей работы катализаторов

Для характеристики катализаторов ароматизации метана были использованы следующие основные параметры:

- конверсия метана, K_{CH_4} , %;
- селективности по ароматическим углеводородам S_{C_x} где $x = 6$ (бензол), 7 (толуол) и 10 (нафталин), %;
- суммарный выход основных продуктов ароматизации (бензола, толуола, нафталина), выход БТН, %;
- активность катализатора;
- стабильность работы катализатора.

Расчет конверсии метана осуществляется по следующей формуле:

$$K_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^{ex} - F_{CH_4}^{exX}}{F_{CH_4}^{ex}} \cdot 100\%,$$

где $F_{CH_4}^{ex}$ – мольный поток метана на входе в реактор, моль/ч;

$F_{CH_4}^{exX}$ – мольный поток метана на выходе из реактора, моль/ч;

Конверсии метана показывает суммарный расход метана, с учетом всех побочных реакций.

Селективность по продуктам ароматизации метана рассчитывается по формуле:

$$S_{C_x} = \frac{F_{C_x}^{exX} \cdot x}{F_{CH_4}^{ex} - F_{CH_4}^{exX}} \cdot 100\%,$$

где $F_{C_x}^{exX}$ - мольный поток продукта C_x на выходе из реактора, моль/ч;

x - число атомов углерода в молекуле соединения;

Селективность указывает, какая часть конвертированного метана была израсходована на образование соединения C_x .

Параметр выход БТН рассчитывается по формуле:

$$Выход_{БТН} = (S_{C_6} + S_{C_7} + S_{C_{10}}) \cdot K(CH_4) / 100\%$$

Под *активностью* катализатора понимается величина, равная среднему значению конверсии метана в течение каталитического испытания.

2.5 Методики проведения физико-химических исследований

2.5.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенографический анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 при скорости вращения гониометра $0,5^\circ/\text{мин}$, используя CuK_α -излучение. С помощью метода РФА идентифицировали кристаллические фазы и определяли степень кристалличности синтезированного цеолитного носителя, а также его модуль.

Для определения относительной кристалличности в образец цеолита добавляли 10 % масс. CeO_2 . За 100% кристалличность принимали отношение интенсивности отражения от плоскости (5 0 1) на рентгенограмме эталонного образца к интенсивности отражения от плоскости (1 1 1) для CeO_2 , равное 1,5. Тогда относительная кристалличность анализируемого образца (%) оценивается по отношению интенсивности отражения от плоскости (5 0 1) для анализируемого образца (I_{501}^Z) к интенсивности отражения от плоскости (1 1 1) для CeO_2 на экспериментальной рентгенограмме ($I_{111}^{\text{CeO}_2}$), отнесенной к 1,5:

$$(I_{501}^Z / I_{111}^{\text{CeO}_2} \cdot 1,5) \cdot 100$$

Определение отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в цеолитах. На серии эталонных образцов находили корреляционную зависимость между объемом элементарной ячейки V_z цеолитов типа ZSM-5 и содержанием алюминия. В частности, у образца с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$ величина $V_z = 5420 \text{ \AA}^3$, а у силикалита с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 180$ величина $V_z = 5340 \text{ \AA}^3$. Определив по экспериментальной рентгенограмме величину V_z , на основе полученной линейной зависимости объема элементарной ячейки от содержания алюминия рассчитывали содержание алюминия и отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в исследуемом образце.

2.5.2 Атомно-абсорбционная спектроскопия

Количественный химический анализ по определению содержания алюминия и кремния проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 800 фирмы «Perkin Elmer» в соответствии с МВИ № 002-12-2013 «Определение содержания Al и Si в образцах катализаторов, содержащих Al_2O_3 и SiO_2 , методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

Количественное химическое определение металлов проводили атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAnalyst 800 фирмы «Perkin Elmer» в соответствии с МВИ № 004-12-2013 «Определение содержания Mo в образцах катализаторов методом атомно-абсорбционной спектроскопии». Также определяли

содержание натрия в образцах цеолитных носителей после проведения ионного обмена образцов синтезированных цеолитных носителей.

2.5.3 Сканирующая электронная микроскопия

Электронные микрофотографии поверхностей кристаллов синтезированных образцов цеолитов были получены на сканирующем электронном микроскопе «JEOL JSM-6390LA» (JEOL Ltd., Япония). Образец наносили на двухсторонний углеродный электропроводящий скотч, наклеенный на медно-цинковый столик. После этого столик с образцом помещали в камеру микроскопа и вакуумировали до давления 10^{-4} Па. В зависимости от структуры и материала образца выбирали ускоряющее напряжение (от 0,5 до 30 кВ), а также рабочую дистанцию (8-25 мм). Спектры энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDX регистрировали при помощи приставки EDS при ускоряющем напряжении 20 кВ.

2.5.4 Азотная порометрия

Адсорбция газа/пара на пористом материале является одним из наиболее часто применяемых методов для определения микро- и мезопористости твердых пористых тел. В их числе азотная порометрия нашла широкое применение для определения таких структурных параметров носителей и катализаторов, как объем пор, площадь поверхности и средний диаметр пор образцов по данным адсорбции азота при температуре кипения жидкого азота (-196°C).

Изотерму адсорбции/десорбции азота при -196°C измеряли при помощи анализатора поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США). Площадь поверхности образцов рассчитывали из линейной формы уравнения БЭТ (Брунауэр-Эммета-Тейлера) [155], принимая значение площади поперечного сечения молекулы азота, равное $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Общий объем пор оценивается по значению при относительном давлении $p/p_0=0,99$. Распределение пор по размерам и их средний диаметр рассчитывали стандартным способом Баррета-Джойнера-Халенды. Значения общего объема пор составляют сумму значений объемов микропор, мезопор и макропор.

2.5.5 ИК-спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS)

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре «NICOLET Protege 460», оснащенном приставкой диффузного отражения [156] в интервале волновых чисел $6000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для улучшения соотношения сигнал/шум копили 500 спектров. Фон в геометрии DRIFTS измеряли относительно порошка CaF_2 . В качестве молекулы-зонда на электронное состояние Мо использовали монооксид углерода, на кислотность - дейтерированный ацетонитрил. Адсорбцию проводили при комнатной температуре, при

равновесном давлении 15 мм рт. ст. СО и давлении насыщенных паров CD_3CN (96 мм рт.ст.). Перед измерением спектров образец (фракция 0,2–0,425 мм) подвергали термовакuumной обработке при температуре 550°C в течение 2 ч (скорость нагрева 5°C/мин) для удаления физически адсорбированных газов и воды.

2.5.6 Температурно-программированная десорбция аммиака (ТПД NH_3)

ТПД NH_3 образцов цеолитов и катализаторов проводили на приборе AutoChem II 2920 (Micromeritics, США) с использованием 0,15 г образцов в потоке газовой смеси 15% NH_3 + 85% He (об.) (10 мл/мин). Образец катализатора выдерживали в токе гелия (30 мл/мин) при 500°C в течение 30 мин. Адсорбцию аммиака проводили при 50°C до насыщения, после чего проводили продувку гелием при той же температуре в течение 1 ч. Десорбцию NH_3 проводили при линейном подъеме температуры от 50°C до 900°C со скоростью 15°C/мин. Для определения интенсивности десорбции аммиака использовали детектор по теплопроводности.

Расчет кислотности образцов (N) проводится по формуле:

$$N = 170,8 \cdot S_{\text{пика}} / m_{\text{обр.}} \text{ [мкмоль } \text{NH}_3/\text{г}]$$

где $S_{\text{пика}}$ – площадь под десорбционной кривой после интегрирования в конкретном интервале температур, соответствующем десорбции аммиака со слабых и сильных центров, построенной в координатах «интенсивность сигнала – время»;

$m_{\text{обр.}}$ – масса образца, г;

170,8 – константа калибровки хемоадсорбционной установки.

2.5.7 ЯМР-спектроскопия

ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{27}Al является эффективным методом определения координационной и локальной структуры центров алюминия в цеолитах [157,158,159] благодаря тому, что 4-х и 6-ти координированные центры алюминия имеют разные химические сдвиги.

Спектры ЯМР твердых образцов были записаны на спектрометре Bruker Avance III 400 с рабочими частотами 104,26 МГц и 79,50 МГц для ядер алюминия-27 и кремния-29, соответственно. Образцы были упакованы в 4 мм ротор, спектры записывали с вращением под магическим углом с частотой 10 кГц при температуре 298К. Развязка от протонов не использовалась. Ширина спектра ^{27}Al составила 600 м.д., ^{29}Si – 400 м.д., число повторений 1024 и 8192, соответственно. Химические сдвиги алюминия-27 и кремния-29 калибровали относительно внешних стандартов, содержащим атомы алюминия и кремния с нулевым магнитным моментом: ALPO-14 и ТМС (10 масс. % раствор тетраметилсилоксана в хлороформе, помещенный в керамический ротор). Задержка на релаксацию для алюминия-27 и кремния-29 составляла 1 и 5 секунд, соответственно.

Спектры обрабатывали при помощи программного обеспечения Topspin версии 3.1, с использованием умножения на экспоненциальную функцию (LB=1 Гц), коррекции фазы и базовой линии.

2.5.8 РФЭ-спектроскопия

Для определения элементного состава на поверхности образцов катализаторов и электронного состояния активного компонента катализаторов ароматизации метана проводили исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на модифицированном спектрометре ЭС-2403 (анализатор PHOIBOS 100 MCD) с использованием Mg K α (1253,6 эВ) излучения мощностью 250 Вт. Энергию связи электронов (Есв) определяли по положению линии внутреннего стандарта Si 2p электронов с Есв = 103,1 эВ. Обзорные спектры записывали в интервале 20 - 1250 эВ с шагом 0,5 эВ. Детальные спектры накапливали в районах C 1s, O 1s, Si 2p, Al 2p, Mo 3d, Mo 3p с шагом 0,05 эВ. Спектры регистрировали при комнатной температуре. Поверхностную концентрацию компонентов катализатора рассчитывали с использованием интегральных интенсивностей фотоэлектронных линий и с учетом сечений фотоионизации [160].

Перед регистрацией спектров порошкообразные образцы, закрепленные на держателе с помощью двухсторонней проводящей клейкой ленты, откачивали в высоком вакууме в течение нескольких часов до остаточного давления не хуже $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В процессе накопления спектров остаточное давление не изменялось.

Сбор данных осуществляли программным комплексом SpecsLab2, обработку результатов РФЭС осуществляли с помощью приложения CasaXPS.

2.5.9 Температурно-программированное окисление

Методами ТПО, ТГА-ДСК и ИК-спектроскопией НПВО определяли коксообразование на образцах катализаторов ароматизации метана после проведения каталитических испытаний.

ТПО отработанных катализаторов ароматизации метана проводили на приборе AutoChem II 2920. Образцы отработавших катализаторов массой 0,1 г нагревали в токе гелия (30 мл/мин) до 120°C со скоростью 10°C/мин для удаления адсорбированной воды, выдерживали в этих условиях 30 минут, после чего охлаждали до комнатной температуры и продували смесью 5% O₂/He (30 мл/мин) при комнатной температуре в течение 0,5 часа. ТПО проводили с линейным подъемом температуры от 25 до 900°C со скоростью нагрева 10°C/мин. Для определения интенсивности потребления кислорода использовали детектор по теплопроводности.

2.5.10 Термогравиметрический анализ в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией

Для определения содержания высокотемпературных коксовых отложений в образцах отработанных катализаторов ароматизации метана проводили ТГА-ДСК. Значения величины коксообразования на катализаторах ароматизации метана, полученные этим методом, носят условный характер, поскольку полностью не учитывают углеродистые отложения, образованные в трубном пространстве реактора.

Термогравиметрический анализ в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией проводили при скорости нагрева 5°C/мин до 800°C в токе воздуха с объемной скоростью 50 мл/мин. Потерю массы при прокаливании определяли количественно. Полученные кривые ТГА-ДСК были обработаны в программе Universal Analysis 2000 v.4.0C.

2.5.11 ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре Nicolet iS50 (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенном встроенным модулем НПВО с алмазным кристаллом, в интервале 4000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Для удовлетворительного соотношения сигнал/шум копили 16 спектров. Перед каждым измерением спектра образца снимали спектр сравнения на чистом кристалле, для исключения влияния на конечный спектр окружающей среды, индивидуальных особенностей спектрометра и оптики встроенной приставки. После получения спектра образца проводилась корректировка спектра для учета влияния вариаций в глубине проникновения излучения через модуль НПВО.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1 Термодинамический анализ возможности проведения процесса и предполагаемый механизм реакции ароматизации метана

С точки зрения термодинамики неокислительная ароматизация метана в бензол не выгодна, следовательно, необходимо рассматривать возможность протекания данной реакции через стадии образования этана и этилена. Несмотря на то, что для реакции ароматизации метана $\Delta G = 0$ только при 1075°C [161], при 700 – 900°C уже возможно образование заметных количеств бензола. Следовательно, представляется возможным рассмотрение механизма проведения данного процесса не напрямую, а через цепочку последовательных превращений. Большую роль в этом играют, как было показано в предыдущих разделах, кислотные, текстурные и морфологические свойства, а также фазовый состав металл-цеолитных катализаторов.

Расчет термодинамического равновесия в системах $6\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9\text{H}_2$, $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$, $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2$ и равновесных концентраций соответствующих продуктов в интервале температур 527–927°C (таблица 3.1) показал [10], что в рассматриваемом диапазоне температур реакция ароматизации метана термодинамически более выгодна, чем его превращение в этан или этилен. В частности, при 727°C равновесная конверсия метана в бензол составляет 13,8%.

Таблица 3.1 - Равновесный состав продуктов превращения метана в бензол, этан, этилен [10]

Температура, °C	Конверсия CH ₄ , %	Равновесный состав смеси, масс. %				
		C ₆ H ₆	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄
6CH ₄ → C ₆ H ₆ + 9H ₂						
527	2,5	2,0	—	—	0,5	97,5
727	13,8	11,2	—	—	2,6	86,2
927	40	32,6	—	—	7,4	60,0
2CH ₄ → C ₂ H ₆ + H ₂						
527	1,0	—	0,9	—	0,1	99,0
727	3,0	—	2,8	—	0,2	97,0
927	5,0	—	4,7	—	0,3	95,0
2CH ₄ → C ₂ H ₄ + 2H ₂						
527	1,0	—	—	0,9	0,1	99,0
727	5,0	—	—	4,3	0,6	95,0
927	20,0	—	—	17,5	2,5	80,0

Возможность образования ароматических продуктов непосредственно из метана с высокой селективностью позволяет рассматривать процесс ароматизации метана в качестве альтернативного способа рациональной утилизации природного газа. Лучшими катализаторами для процесса ароматизации метана на данный момент показали себя системы Mo/ZSM-5 [6,8]. Кроме того, как видно из приведенной выше стехиометрии этой реакции, в процессе образуется большое количество водорода - 9 моль H_2 /моль C_6H_6 [98,162].

Равновесный состав газопродуктовой смеси (без учета образования углерода) при 1 и 5 атм представлен на рисунке 3.1.

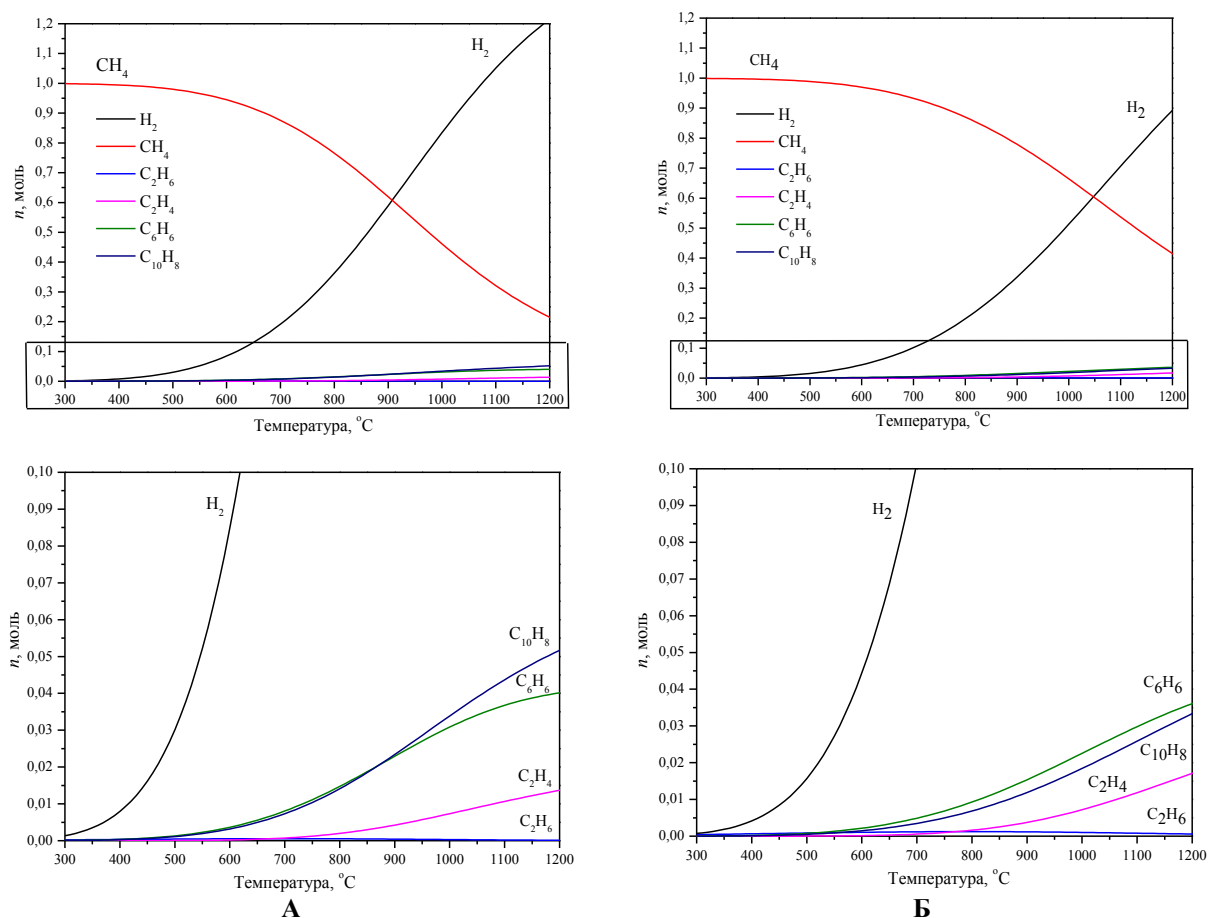


Рисунок 3.1 – Равновесный состав газопродуктовой смеси (без учета образования углерода) при 1 атм (А) и 5 атм (Б)

Видно, что, начиная с 450°C, в составе газопродуктовой смеси находятся этан, этилен, а также заметные количества бензола и нафталина. С увеличением температуры проведения процесса доля этих углеводородов в составе продуктов возрастает, как при атмосферном давлении, так и при 5 атм. Также видно, что при увеличении давления в системе равновесная концентрация нафталина заметно снижается. Это же можно сказать и про содержание бензола.

Равновесный состав газопродуктовой смеси (без учета образования углерода) при 10 и 20 атм представлен на рисунке 3.2.

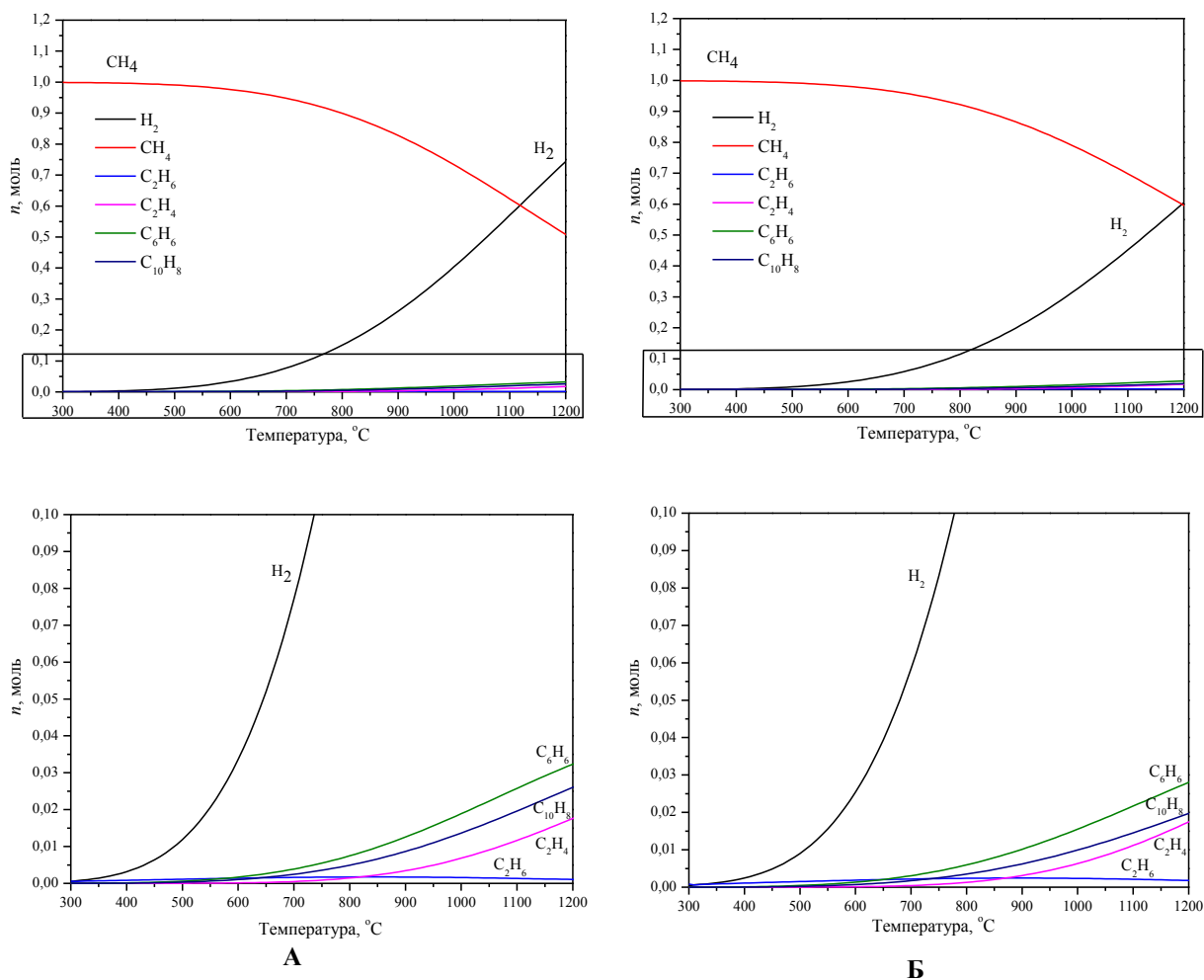


Рисунок 3.2 –Равновесный состав газопродуктовой смеси (без учета образования углерода) при 10 атм (А) и 20 атм (Б)

Зависимость равновесной конверсии метана от температуры при различных давлениях показана на рисунке 3.3.

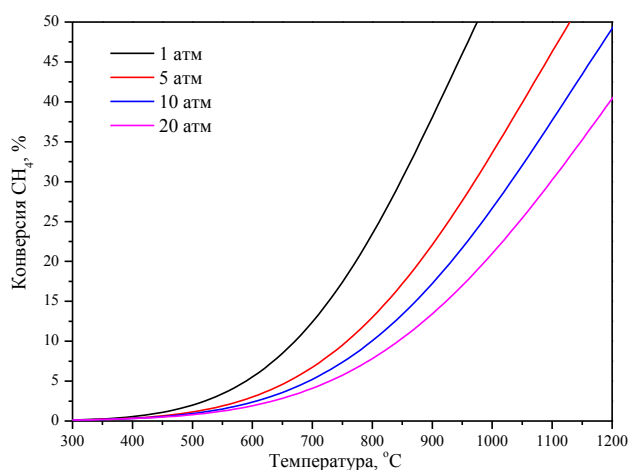


Рисунок 3.3 – Зависимость равновесной конверсии метана от температуры при давлениях 1, 5, 10 и 20 атм

Наибольшие значения конверсии метана достигаются при давлении в системе 1 атм. Увеличение давления снижает равновесную конверсию. Полученные расчетные

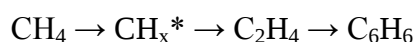
значения состава газопродуктовой смеси и конверсии метана согласуются с литературными данными [10].

Проведенные расчеты равновесного состава газопродуктовой смеси, образующейся в реакции ароматизации метана, подтверждают общепринятый бифункциональный механизм протекания процесса [98,150]. Согласно этому механизму, активация метана происходит на Мо-содержащих центрах с выделением водорода в газовую фазу и образованием поверхностных частиц (CH_x). Затем продукты их димеризации (C_2H_y) олигомеризуются на БКЦ цеолита с образованием бензола и нафталина через стадию образования этилена и этана.

На первом этапе оксид MoO_3 , образовавшийся при прокаливании катализатора в окислительной атмосфере, восстанавливается с образованием карбида молибдена:



В условиях реакции оксидные соединения молибдена, локализованные на внешней поверхности цеолита могут превращаться как в карбид молибдена, так и в оксикарбидную форму MoO_xC_y . На основании данных ТПВ H_2 для катализатора Mo/ZSM-5 после термопрограммированной реакции с CH_4 , сделано заключение, что на Мо-содержащих центрах (Mo_2C и/или $\text{Mo}_2\text{C}_x\text{O}_y$) происходит не только активация CH_4 с образованием $[\text{CH}_3]$ -поверхностных частиц, но и их дегидрирование до $[\text{CH}_2]$ с последующей конденсацией и образованием C_2H_4 . Интермедиаты CH_x димеризуются с образованием этана, этилена и ацетилен. Традиционно считается, что интермедиатом для образования бензола служит этилен:



Предполагается [163], что дальнейшая олигомеризация этилена протекает на БКЦ. Водородная форма HZSM-5, поверхность которого содержит такие центры, катализирует образование бензола из этилена, почти так же проводит реакцию катализатор $\text{Mo}_2\text{C/HZSM-5}$.

Опубликованы результаты исследований процесса дегидрирования метана с последующей ароматизацией на модельных активных центрах H^+ , $(\text{HMoO}_2)^+$, $\text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{AlOSi})$ [164]. Сила кислотных центров изменяется в последовательности: $\text{H}^+ > (\text{HMoO}_2)^+ > \text{Mo}(\text{CH}_3)_3(\text{AlOSi})$. Во всех трех случаях моделируемые катализаторы имеют вакантные s или d орбитали. Активация метана происходит за счет переноса электронной плотности с молекулы метана на вакантные орбитали.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) В результате расчета равновесного состава газопродуктовой смеси в процессе ароматизации метана установлено, что с увеличением давления в системе наблюдается снижение мольного содержания бензола и нафталина, что связано со снижением конверсии метана в этан и этилен и преобладанием побочного процесса разложения метана до углерода и водорода.

2) В составе газопродуктовой смеси равновесного состава находятся этилен и этан, что свидетельствует о том, что образование ароматических соединений из метана происходит через стадию образования этилена. Последующая олигомеризация с ростом длины цепи протекает на кислотных Бренстедовских центрах катализатора.

3) Согласно термодинамическим расчетам, оптимальными условиями осуществления конверсии метана в ароматические углеводороды является атмосферное давление и температура 650 - 750°C. Увеличение температуры и давления в реакторе нерационально вследствие ускорения реакции уплотнения поликонденсированных ароматических соединений и коксообразования.

3.2 Синтез и физико-химические свойства микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов

На начальном этапе исследования цеолитных носителей для катализаторов процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды были синтезированы цеолиты типа MFI (ZSM-5) с различным размером кристаллов: 0,10 – 0,15 мкм (ZSM-5-S), 0,80 – 1,00 мкм (ZSM-5-M) и 1,50 – 1,70 мкм (ZSM-5-L). Для синтеза линейки указанных цеолитов был применен гидротермальный способ кристаллизации в среде структурообразующих агентов. При этом с целью синтеза мелкокристаллических кристаллов цеолитов использовали кристаллизационную среду с высоким мольным содержанием воды. Для цеолитов со средним размером кристаллов 0,10 – 0,15 мкм (ZSM-5-S) мольные соотношения компонентов в составе кристаллизационного геля составили: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 10TPAON : $2,1\text{Na}_2\text{O}$: $1380\text{H}_2\text{O}$ при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония (25 масс. %) и $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9TЭТА : $1250\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-S2) при использовании в качестве темплата триэтилететрамина (60 масс. %). Для цеолита со средним размером кристаллов 0,80 – 1,00 мкм (ZSM-5-M) мольное соотношение компонентов в составе кристаллизационного геля составило: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 10TPAON : $2,1\text{Na}_2\text{O}$: $690\text{H}_2\text{O}$. С целью синтеза крупнокристаллического цеолита (1,50 – 1,70 мкм) мольное соотношение компонентов в составе кристаллизационного геля составило: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9TЭТА : $650\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L) и $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: 9TЭТА : $450\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L2).

Физико-химическая характеристика синтезированных цеолитов была проведена с использованием методов РФА, ААС, СЭМ, EDX, ИК-спектроскопии DRIFTS и азотной порометрии.

С целью минимизации содержания ионов натрия в составе аммиачной формы готовых образцов синтезированных цеолитных носителей вначале проводили оптимизацию методики проведения ионного обмена.

3.2.1 Оптимизация условий проведения ионного обмена цеолитов

При обработке цеолита растворами гидроксида натрия возможно замещение протона водорода в БКЦ на ион натрия. В результате такого замещения возможно снижение активности цеолитного носителя в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды. Катализаторы, полученные на основе Na-формы цеолита ZSM-5, не активны в реакции ароматизации метана. Это связано с отсутствием в катализаторах Mo/Na-ZSM-5 Бренстедовских кислотных центров, необходимых для олигомеризации углеродсодержащих фрагментов в процессе реакции. Установлено, что с увеличением соотношения H^+/Na^+ в исходном цеолите возрастает число кислотных центров и, как следствие, активность Mo/ZSM-5 катализаторов.

Проведение ионного обмена в растворе нитрата аммония является необходимым условием обработки синтезированного цеолита с целью повышения активности катализаторов на его основе вследствие замещения ионов Na^+ на NH_4^+ . Для проведения контроля концентрации ионов натрия в цеолите после кристаллизации и выяснения количества необходимых стадий обмена на примере цеолита ZSM-5-S проводили серию ионных обменов с промежуточным изучением содержания натрия в составе цеолита методом ААС. Также проведено сравнение полученных результатов с водородной формой коммерческого цеолита ZSM-5-комм. Результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты количественного определения натрия атомно-абсорбционным методом на различных этапах проведения ионного обмена на примере образца ZSM-5-S в сравнении с водородной формой коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

Наименование образца и условия проведения ионного обмена	Содержание Na, г/кг
HZSM-5-комм.	0,3
ZSM-5-S (Na-форма из автоклава)	8,7
ZSM-5-S (после 1-го ионного обмена при 20°C в течение 3 ч)	8,0
ZSM-5-S (после 1-го ионного обмена при 80°C в течение 3 ч)	2,1
ZSM-5-S (после 2-го ионного обмена при 80°C в течение 3 ч)	0,3
ZSM-5-S (после 3-го ионного обмена при 80°C в течение 3 ч)	0,2
ZSM-5-S (после 4-го ионного обмена при 80°C в течение 3 ч)	0,3

Водородная форма коммерческого цеолита HZSM-5-комм. характеризуется очень низким содержанием натрия (0,3 г/кг), это значение соответствует порядку

чувствительности метода и является допустимым содержанием натрия в составе носителя для катализатора изучаемого процесса.

Свежеприготовленная и отфильтрованная натриевая форма ZSM-5-S (после автоклава) характеризуется высоким содержанием натрия в цеолите (8,7 г/кг). Проведение ионного обмена в растворе нитрата аммония при комнатной температуре малоэффективно (содержание натрия после такой обработки составляет 8,0 г/кг). Повышение температуры до 80°C значительно ускоряет ионный обмен. В результате исследований установлено, что двукратный ионный обмен является достаточным для замещения большей части ионов натрия на ион аммония (0,3 г/кг, уровень содержания Na в коммерческой аммонийной форме цеолита). Дальнейшее увеличение стадий ионного обмена не имеет смысла.

Таким образом, на основании данных, полученных методом ААС, для удаления натрия проводили ионный обмен полученных в натриевой форме в результате синтеза цеолитов двукратно при 80°C в течение 3 ч 0,5М раствором нитрата аммония (см. методику в п. 2.1.5).

3.2.2 Фазовый состав, модуль и кристалличность микропористых цеолитов

Данные рентгенофазового анализа были использованы для изучения фазового состава образцов мелко- и крупнокристаллических цеолитных носителей.

На рисунке 3.4 приведены рентгенограммы синтезированных образцов мелкокристаллических цеолитных носителей ZSM-5-S, ZSM-5-M, синтезированных с использованием ТРАОН, и ZSM-5-L (ТЭТА).

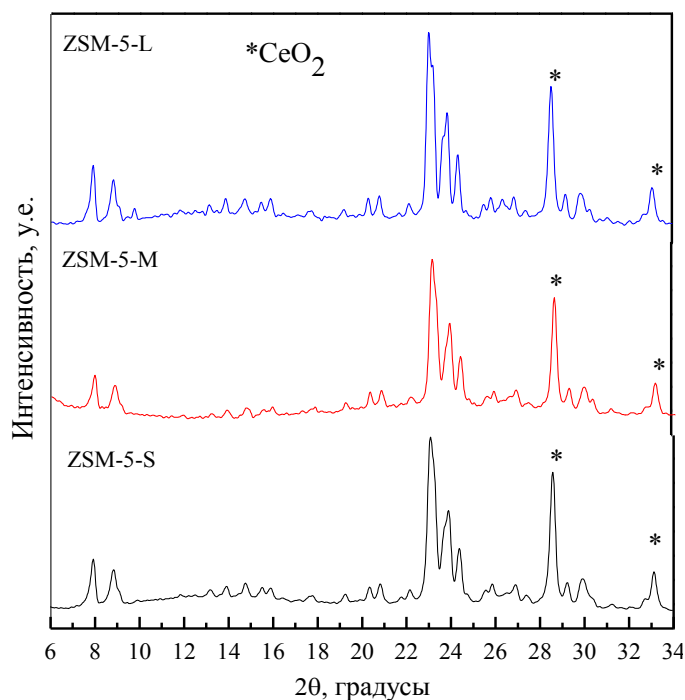


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы, зарегистрированные для цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

Видно, что все образцы показывают хорошо разрешенные пики в диапазоне 6-34° угла 2θ, которые могут быть индексируются и идентифицированы как цеолит со структурой типа MFI [165]. Отсутствие следов аморфного фона и уширения линий пиков свидетельствует о высокой степени кристалличности синтезированных образцов цеолитов (95%). Пики при 28,6° и 31,0° угла 2θ соответствуют дифракции CeO₂, используемого в качестве внутреннего стандарта при проведении РФА.

В таблице 3.3 приведены результаты по определению степени кристалличности образцов и модуля согласно данным РФА, ААС и EDX, полученные для образцов мелко- и крупнокристаллического цеолитных носителей.

Таблица 3.3 – Фазовый состав, степень кристалличности и мольное отношение SiO₂/Al₂O₃ (модуль) цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L по данным рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

Название цеолита	Используемый темплат	Мольное соотношение Al ₂ O ₃ /H ₂ O	Степень кристалличности	Фазовый состав	Модуль цеолита (SiO ₂ /Al ₂ O ₃) по данным методов анализа		
					РФА	ААС	EDX
ZSM-5-S	ТРАОН	1/1380	95%	MFI	35	28	28
ZSM-5-S2	ТЭТА	1/1250	75%	MFI	40	29	32
ZSM-5-M	ТРАОН	1/690	95%	MFI	35	30	33
ZSM-5-L	ТЭТА	1/650	95%	MFI	35	30	31
ZSM-5-L2	ТЭТА	1/450	5%	аморф.	не опр.	-	-

На рисунке 3.5 приведены рентгенограммы синтезированных образцов цеолитных носителей, полученных при различных мольных соотношениях воды в составе кристаллизационного геля и использовании триэтилентетрамина в качестве темплата: 1Al₂O₃:650H₂O (ZSM-5-L), 1Al₂O₃:1250H₂O (ZSM-5-S2) и 1Al₂O₃:450H₂O (ZSM-5-L2).

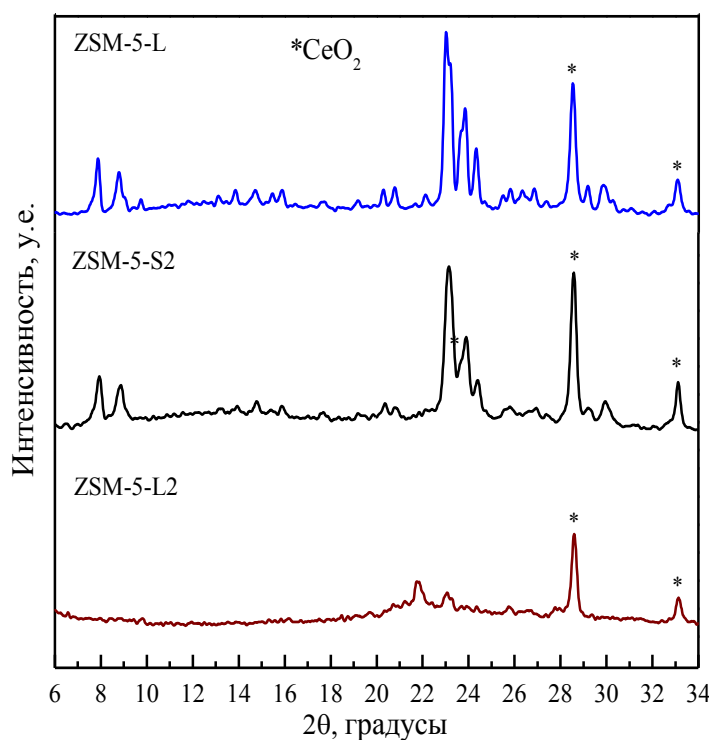


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы, зарегистрированные для цеолитов ZSM-5-L, ZSM-5-S2 и ZSM-5-L2

Увеличение мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в синтезируемом геле с 650 (для ZSM-5-L) до 1250 (для ZSM-5-S2) приводит к снижению степени кристалличности с 95 до 75%. Кроме того, модуль цеолита возрастает до 40 (таблица 3.2). Снижение содержания воды в синтезируемом геле до соотношения $1\text{Al}_2\text{O}_3: 450\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L2) не приводит к получению кристаллической фазы (кристалличность не превышает 5%): на рисунке 3.5 для образца ZSM-5-L2 видно наличие следов аморфного фона и слабоинтенсивные пики при $21,8^\circ$ и $23,2^\circ$. В связи с этим образец ZSM-5-L2 не изучали остальными физико-химическими методами.

Различные методы, использованные для определения модуля цеолитов, показывают достаточно высокую сходимость результатов: полученные значения лежат в диапазоне 28 – 35. Значения модуля цеолитов, определенного методами AAC и EDX, ниже, что связано как с погрешностями измерения, так и с нижеследующими особенностями методов исследования. Методом РФА фиксируется соотношение Si/Al исключительно в основной кристаллической фазе образцов, не учитывая внеклеточные соединения алюминия (вне основной кристаллической фазы), а методы AAC и EDX позволяют определить соотношение элементов по всем фазам образца, однако в методе EDX используется узкий пучок излучения и эмитирование электронов производится с локального участка образца.

Следует отметить, что метод РФА не позволяет определить средний размер кристаллов цеолита, поскольку при размерах блоков когерентного рассеяния (кристаллитов) более 50 нм начинает наблюдаться заметное сужение линий на рентгенограммах [166]. Поэтому размер кристаллов определяли с помощью метода СЭМ.

Таким образом, все изученные образцы синтезированных микропористых цеолитов соответствуют по своему фазовому составу цеолитам типа MFI и относятся к классу ZSM-5. Высокая кристалличность цеолитов (порядка 95%) подтверждена для образцов мелко- и крупнокристаллических цеолитов: ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L. Однако в случае ZSM-5-S2 достигается лишь 75% кристалличность, а образец ZSM-5-L2 представляет собой аморфную фазу.

3.2.3 Морфология кристаллов микропористых цеолитов

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены форма и размеры кристаллов синтезированных образцов мелко- и крупнокристаллических микропористых цеолитных носителей, а методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) определён их элементный состав.

На рисунке 3.6 представлены микрофотографии образца цеолита ZSM-5-S, сделанные с увеличением в 2000 – 40000 раз.

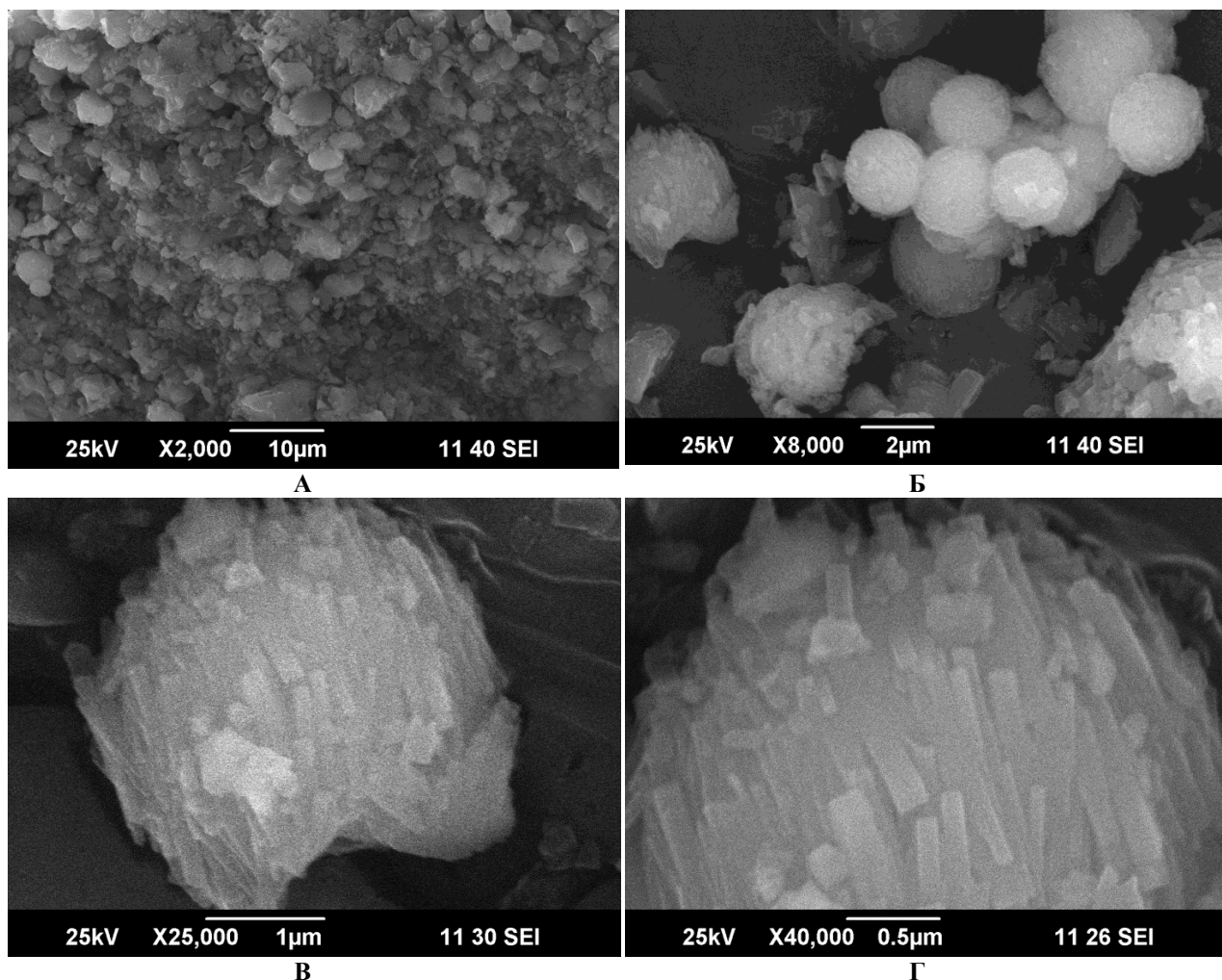


Рисунок 3.6 – Микрофотографии образца цеолита ZSM-5-S, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А), 8000 раз (Б), 25000 раз (В) и 40000 раз (Г)

Синтезированный цеолит ZSM-5-S (рисунок 3.6) имеет хорошо различимые крупные агломераты кристаллов сферической формы размером до 2-3 мкм, состоящие из сильно сросшихся мелких кристаллитов, имеющих форму параллелепипедов длиной около 150 нм. Также на микрофотографиях присутствуют агломераты сферической формы размером 1,5 - 2,0 мкм, состоящие из кристаллов «чешуйчатой» формы. Неоднородность морфологии частиц цеолитного носителя может негативно влиять на эффективность катализаторов на его основе.

Уменьшение мольного соотношения с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1380\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-S) до $1\text{Al}_2\text{O}_3:690\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-M) приводит к укрупнению кристаллов, которые имеют правильную форму уплощенного шестигранника со средним диаметром кристалла, достигающим 1 мкм и толщиной 200 - 300 нм (рисунок 3.7Г). Однако имеются и значительно более мелкие кристаллиты, размером не более 200 - 220 нм (рисунок 3.7В).

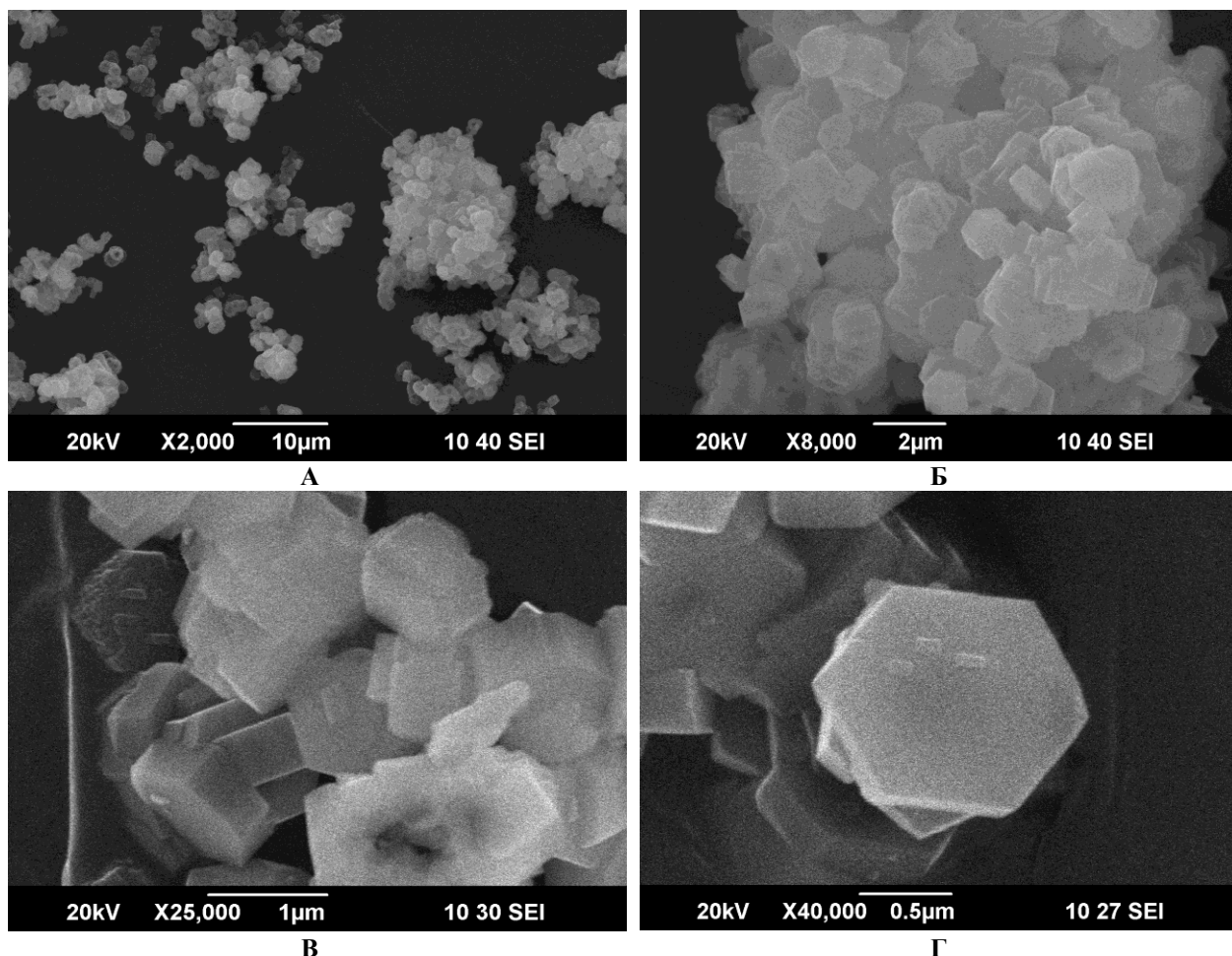
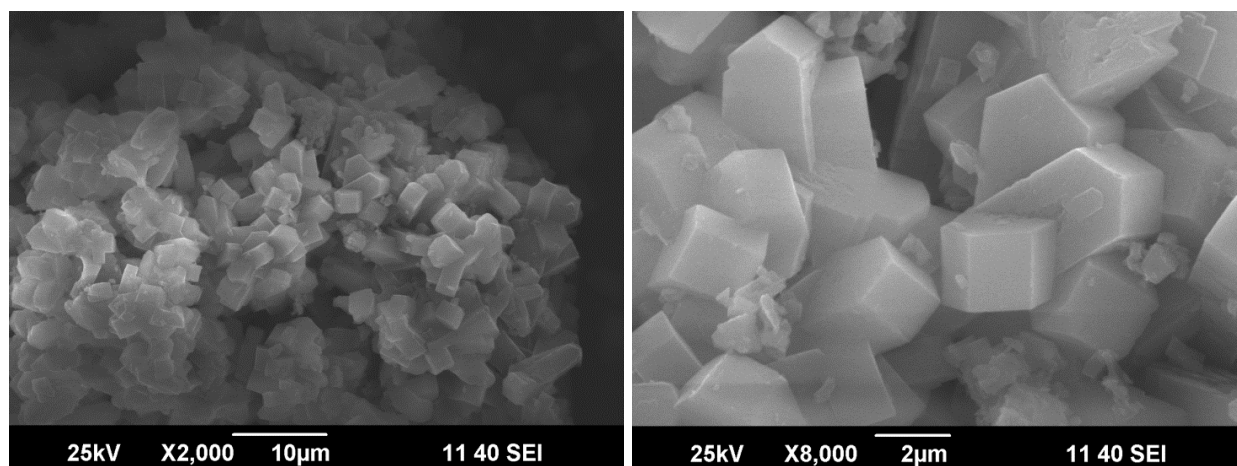
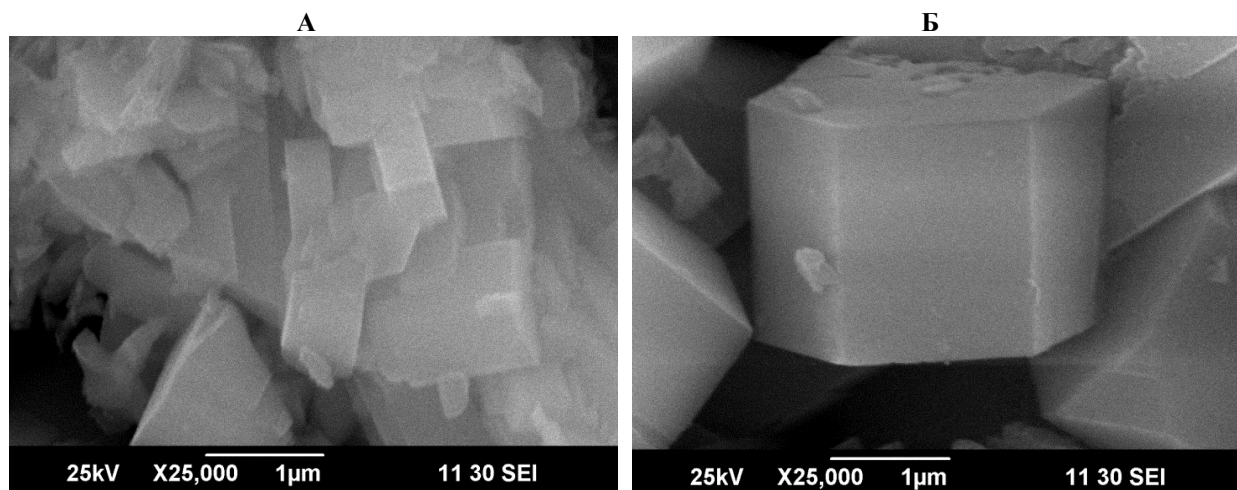


Рисунок 3.7 – Микрофотографии образца цеолита ZSM-5-M, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А), 8000 раз (Б), 25000 раз (А) и 40000 раз (Б)

Синтезированный образец цеолита ZSM-5-L является крупнокристаллическим. На микрофотографии, сделанной с увеличением в 2000 - 8000 раз (рисунок 3.8 (А-Б)), видны крупные агломераты кристаллов. Размер зерен кристаллов данных образцов в среднем составляет 1,5 - 1,7 мкм, а отдельные кристаллы достигают 3 мкм. Все кристаллы ZSM-5-L имеют орторомбическую сингонию с размером грани кристалла 1,5 - 2,0 мкм. На микрофотографиях заметны и более мелкие кристаллики, но в незначительном количестве.





В **Г**
 Рисунок 3.8 – Микрофотографии образца цеолита ZSM-5-L, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А), 8000 раз (Б) и 25000 раз (В-Г)

Изменение мольного соотношения с $1\text{Al}_2\text{O}_3:650\text{H}_2\text{O}$ до $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250\text{H}_2\text{O}$ в синтезируемом геле приводит к резкому уменьшению размера кристаллов: крупные агрегаты кристаллов состоят из мелких кристаллитов формы параллелепипеда с длиной меньшей стороны около 200 нм. На рисунке 3.9 представлены микрофотографии образца цеолита ZSM-5-S2, сделанные с увеличением в 2000 – 25000 раз.

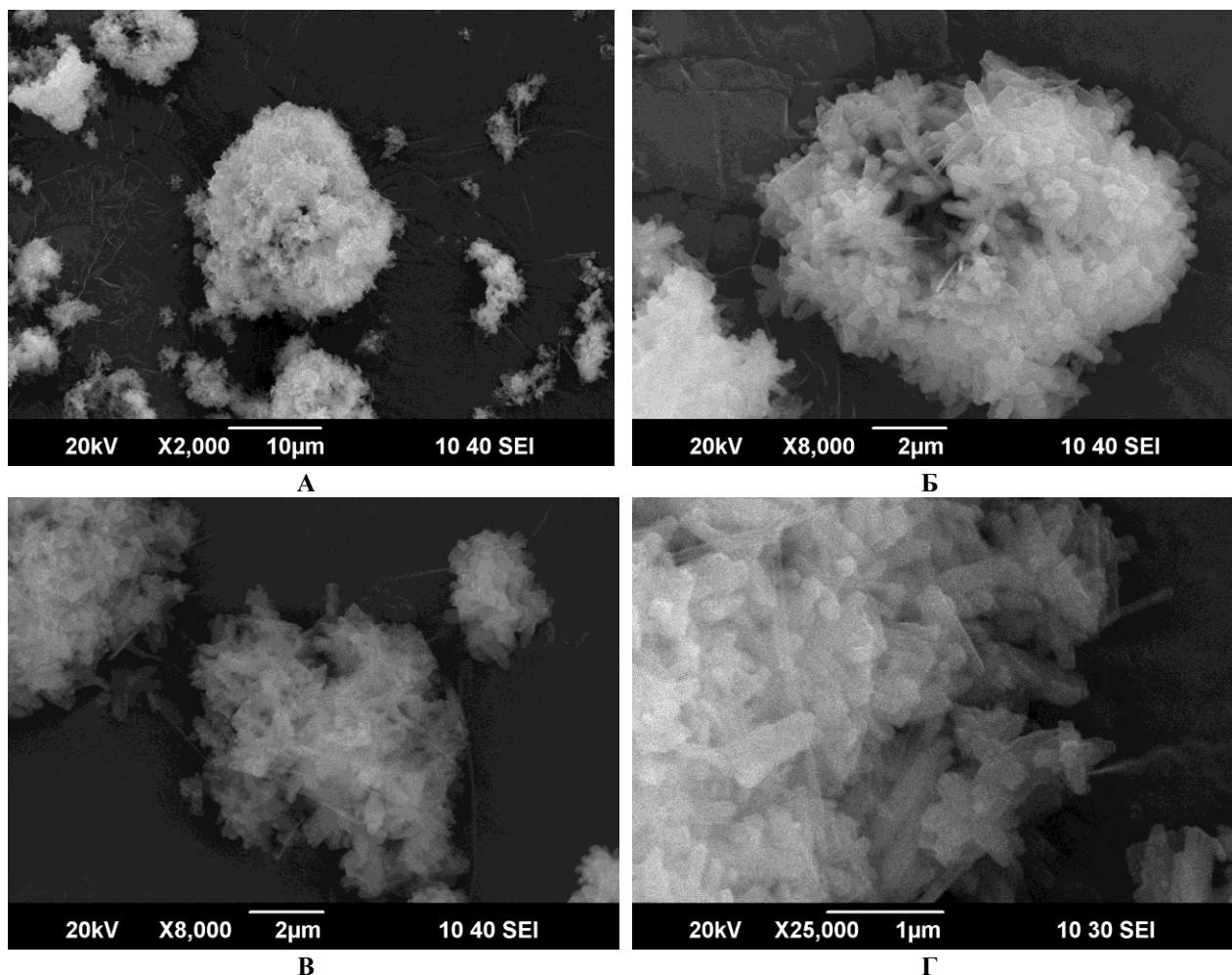


Рисунок 3.9 – Микрофотографии образца цеолита ZSM-5-S2, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А), 8000 раз (Б-В) и 25000 раз (Г)

На микрофотографиях также видны очень мелкие кристаллиты игольчатой вытянутой формы (рисунок 3.9В). Ввиду отсутствия кристаллической фазы цеолита, приготовленного с мольным соотношением $1\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$, изучение этого образца методом СЭМ не проводилось.

Таким образом, высокое мольное соотношение воды к оксиду алюминия в составе кристаллизационного геля приводит к снижению среднего размера кристаллов цеолитов. Средний диаметр кристаллитов мелкокристаллических образцов цеолитов ZSM-5-S и ZSM-5-S2 составляет около 100-150 нм, при этом мелкие кристаллы цеолита образуют крупные сросшиеся агломераты сферической формы, и присутствует морфологическая неоднородность кристаллов. Снижение мольного соотношения воды с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-S2) до $1\text{Al}_2\text{O}_3:650\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-L) способствует увеличению среднего размера кристаллов цеолита до 1,5 – 1,7 мкм, что достигается при использовании в качестве темплата триэтилентетрамина. Снижение мольного соотношения воды с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1380\text{H}_2\text{O}$, (ZSM-5-S) до $1\text{Al}_2\text{O}_3:690\text{H}_2\text{O}$ (ZSM-5-M) способствует увеличению среднего размера

кристаллов цеолита до 0,8-1,0 мкм, что достигается при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония.

3.2.4 Свойства поверхности и кислотность микропористых цеолитов

Данные азотной порометрии и ИК-спектроскопии DRIFTS были использованы для изучения свойств поверхности и кислотности образцов мелко- и крупнокристаллических микропористых цеолитных носителей.

Значения площади поверхности, площади и объема микропор, а также суммарный объем пор образцов мелко- и крупнокристаллических микропористых цеолитных носителей представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Площадь поверхности и объем пор образцов цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

Образец носителя	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
ZSM-5-S	348	242	0,14	0,11	0,03
ZSM-5-S2	356	234	0,15	0,11	0,03
ZSM-5-M	336	244	0,15	0,12	0,03
ZSM-5-L	328	256	0,16	0,13	0,03

Площадь внешней поверхности крупнокристаллического цеолита (ZSM-5-L) составила 328 м²/г, что немного ниже по сравнению с ZSM-5-M (336 м²/г) и мелкокристаллическими образцами ZSM-5-S (348 м²/г) и ZSM-5-S2 (356 м²/г). Удельная площадь микропор при снижении размера кристалла уменьшается с 256 м²/г в случае ZSM-5-L до 242 м²/г для ZSM-5-S и 234 м²/г для ZSM-5-S2. Объем мезопор для каждого из образцов не превышает 0,03 см³/г. Объем микропор незначительно увеличивается с увеличением размера кристалла с 0,11 см³/г для ZSM-5-S до 0,13 см³/г для ZSM-5-L, также при этом возрастает общий объем пор с 0,14 см³/г для ZSM-5-S до 0,16 см³/г для ZSM-5-L.

На рисунке 3.10 представлены ИК-спектры диффузного рассеяния в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на мелкокристаллическом цеолите ZSM-5-S, вакуумированном при 550°C и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила. Видно, что после высокотемпературной обработки в вакууме в спектре проявляются 3 полосы, характеризующие БКЦ, при 3739, 3667 и 3617 см⁻¹. Полоса при 3739 см⁻¹ относится к силанольным изолированным ОН-группам, в то время как полосы при 3663 и 3612 см⁻¹ характеризуют ОН-группы на внеячейной алюминии и мостиковые ОН группы [Al(OH)Si]. Адсорбция ацетонитрила приводит к исчезновению в спектре полос при 3667 и 3617 см⁻¹ и уменьшению интенсивности полосы при 3739 см⁻¹. При этом в спектре появляется широкая полоса с центром при 3270 см⁻¹. Низкочастотный сдвиг полосы, характеризующей сильные БКЦ, составляет 347 см⁻¹.

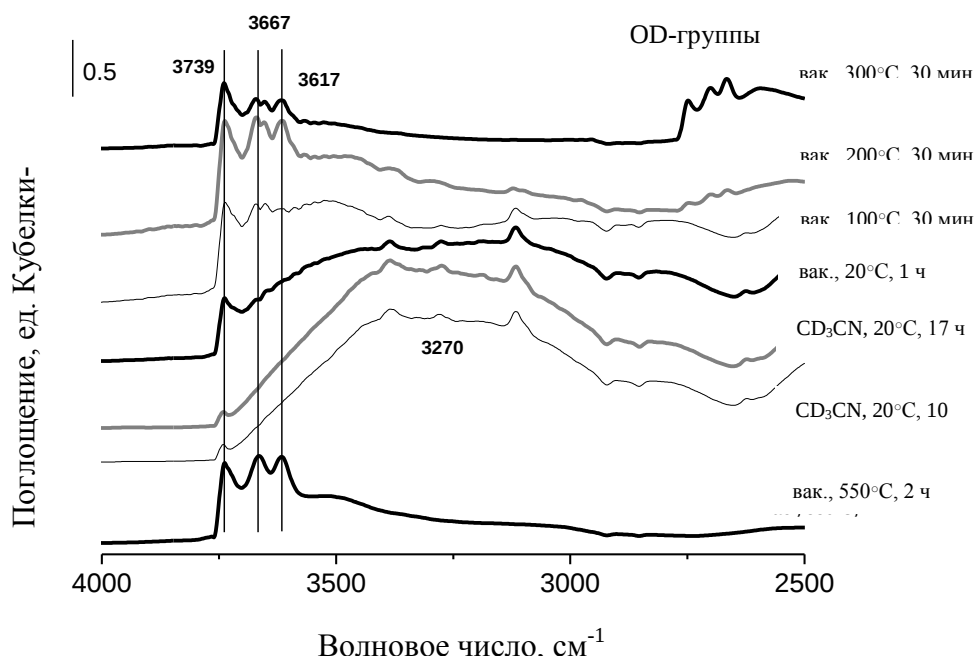


Рисунок 3.10 – ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на мелкокристаллическом цеолите ZSM-5-S, вакуумированном при 550°C и после адсорбции CD_3CN

Десорбция в вакууме при комнатной температуре приводит к почти полному восстановлению интенсивности линии от Si-OH (силанольных и или терминальных гидроксидов). Вакуумирование при 100°C приводит к восстановлению ОН-групп на внешнеточном алюминии, тогда как при 200°C вакуумирования восстанавливаются и мостиковые ОН-группы. При этой же температуре заметно появление OD-групп, рост интенсивности которых продолжается при 300°C вакуумирования.

ИК-спектр, зарегистрированный после адсорбции дейтерированного ацетонитрила, представлен на рисунке 3.11.

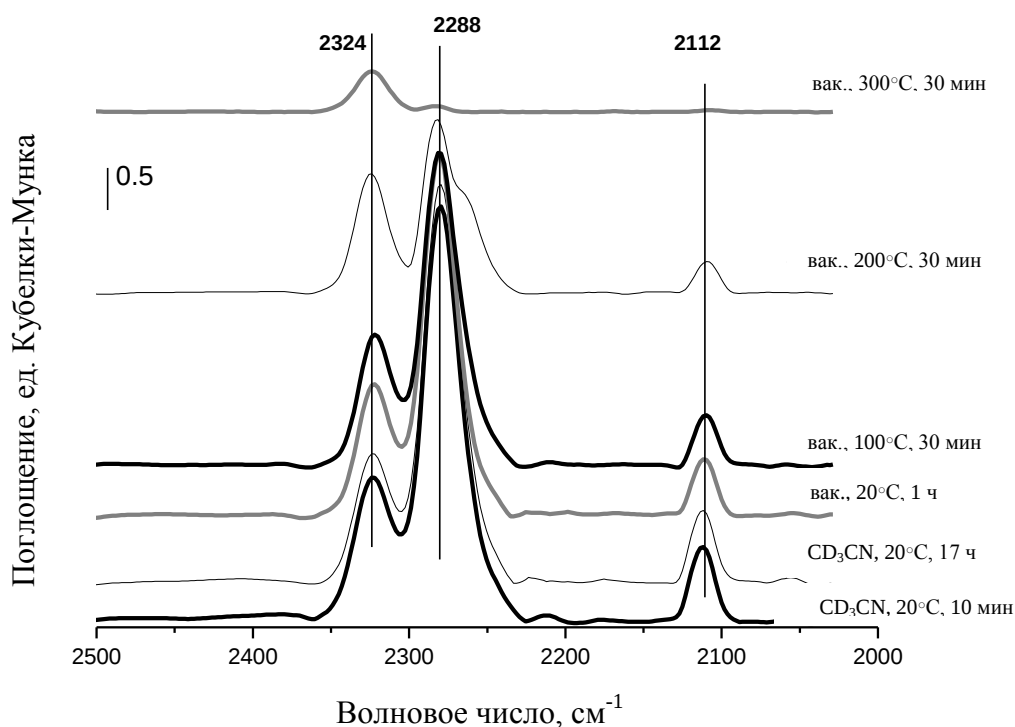


Рисунок 3.11 – ИК-спектр диффузного отражения, зарегистрированный после адсорбции CD_3CN на мелкокристаллическом цеолите ZSM-5-S

Видно, что при адсорбции CD_3CN в спектре наблюдается полоса поглощения, характерная для $\text{C}\equiv\text{N}$ валентных колебаний (2324 см^{-1}) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ (внерешёточный алюминий). Высоочастотный сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 719 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}). Помимо этой полосы в спектрах присутствует интенсивная полоса при 2288 см^{-1} . Эта полоса соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными Бренстедовскими кислотными центрами (БКЦ). Высоочастотный сдвиг – 33 см^{-1} . Оба центра адсорбции прочно удерживают ацетонитрил, что наблюдается после вакуумной обработки при комнатной температуре в течение 1 ч. Эти же полосы наблюдаются в спектре и после вакуумирования при 100 и 200°C , причем БКЦ менее прочно удерживают ацетонитрил по сравнению с ЛКЦ. При 300°C вакуумирования в спектре наблюдаются полосы при 2324 см^{-1} и менее интенсивный пик при 2288 см^{-1} . Полоса в спектре адсорбированного CD_3CN около 2112 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе.

На рисунке 3.12 представлены ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на крупнокристаллическом микропористом цеолите ZSM-5-L, вакуумированном при 550°C и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила. После высокотемпературной обработки в вакууме в

спектре этого образца проявляются 3 полосы при 3738, 3663 и 3612 см^{-1} , характеризующие ОН-группы. Полоса при 3738 см^{-1} относится к силанольным изолированным ОН-группам, в то время как полосы при 3663 и 3612 см^{-1} характеризуют ОН-группы на внерешёточном алюминии и мостиковые ОН группы $[\text{Al}(\text{OH})\text{Si}]$. Длительная адсорбция ацетонитрила приводит к исчезновению в спектре двух полос. При этом в спектре появляется широкая полоса с максимумом при 2775 см^{-1} . Низкочастотный сдвиг полосы, характеризующей сильные БКЦ, составляет 837 см^{-1} .

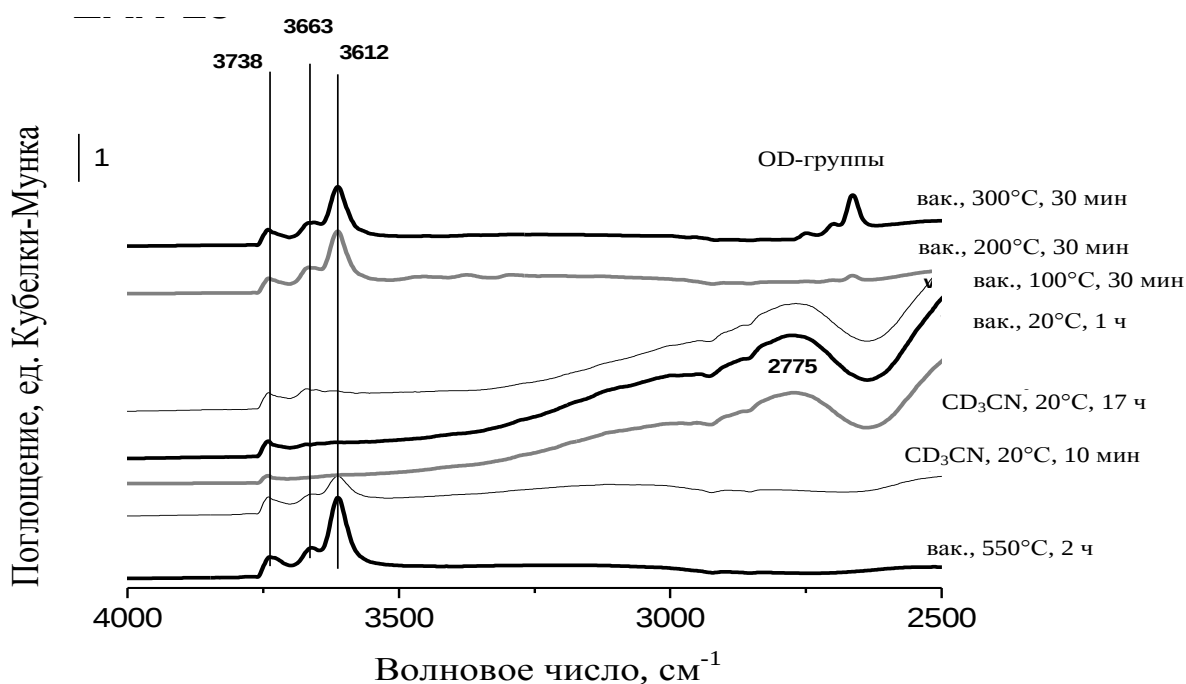


Рисунок 3.12 – ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на крупнокристаллическом цеолите ZSM-5-L, вакуумированном при 550°C и после адсорбции CD_3CN

Десорбция в вакууме при комнатной температуре не приводит к изменениям в спектре ZSM-5-L. При увеличении температуры десорбции до 100°C происходит практически полное восстановление интенсивности линии ОН-группы на внерешёточном алюминии. Мостиковые ОН-группы восстанавливаются после вакуумирования при 200°C. При этой же температуре заметно появление OD-групп, рост интенсивности которых продолжается после вакуумирования при 300°C.

Спектр, зарегистрированный после адсорбции дейтерированного ацетонитрила на крупнокристаллическом микропористом цеолите ZSM-5-L, представлен на рисунке 3.13.

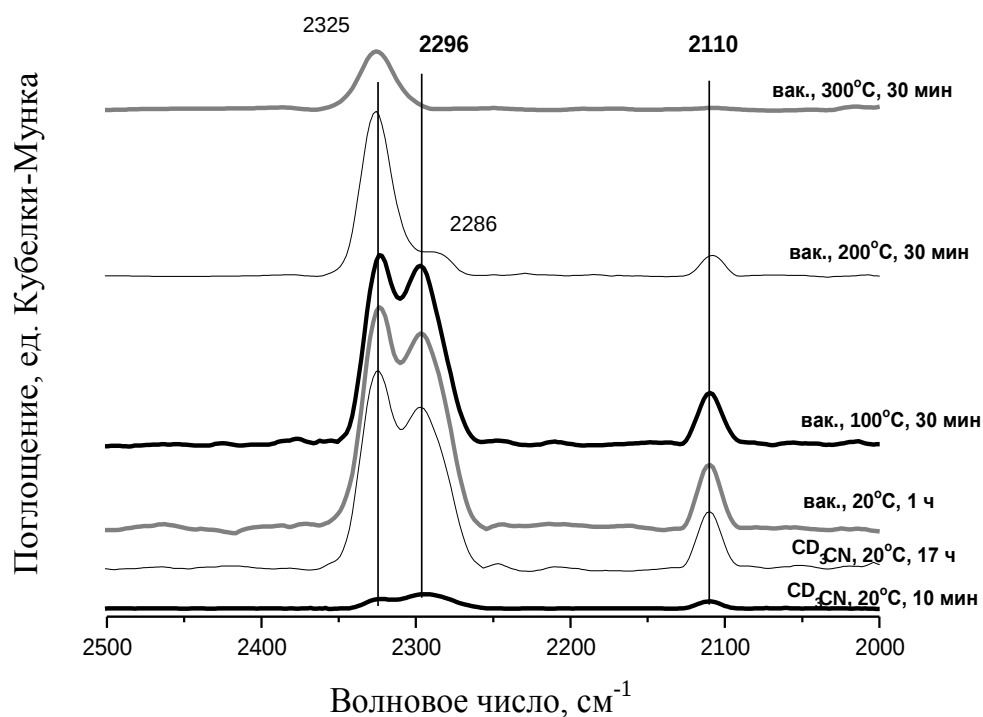


Рисунок 3.13 – ИК-спектр диффузного отражения, зарегистрированный после адсорбции CD_3CN на крупнокристаллическом цеолите ZSM-5-L

При адсорбции CD_3CN в спектре ZSM-5-L наблюдается полоса поглощения, характерная для валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (2325 см^{-1}) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ (внерешёточный алюминий). Высоочастотный сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 71 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}). Кроме этой полосы в спектрах присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом при 2296 см^{-1} . После десорбции ацетонитрила при комнатной температуре и 100°C ширина линии уменьшается. После вакуумирования при 200°C в спектре вместо широкой полосы остается малоинтенсивное плечо при 2286 см^{-1} , которое соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными БКЦ. Высоочастотный сдвиг составляет 35 см^{-1} . Полоса при 2325 см^{-1} сохраняется в спектре и после вакуумирования при 300°C , а вместо полосы, характеризующей адсорбцию ацетонитрила на БКЦ, заметно небольшое плечо при 2286 см^{-1} . Полоса в спектре адсорбированного CD_3CN около 2110 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе. Таким образом, в спектре ZSM-5-L интенсивность полосы, характеризующей адсорбцию на БКЦ, после вакуумирования при 300°C значительно ниже, чем интенсивность полосы, характеризующей адсорбцию на ЛКЦ.

На рисунке 3.14 приведено более детальное сравнение ИК-спектров дейтерированного ацетонитрила, адсорбированного на мелко- и крупнокристаллическом

цеолите ZSM-5 (ZSM-5-S и ZSM-5-L), после вакуумирования при 200-300°C в области волновых чисел 2200 – 2400 см⁻¹.

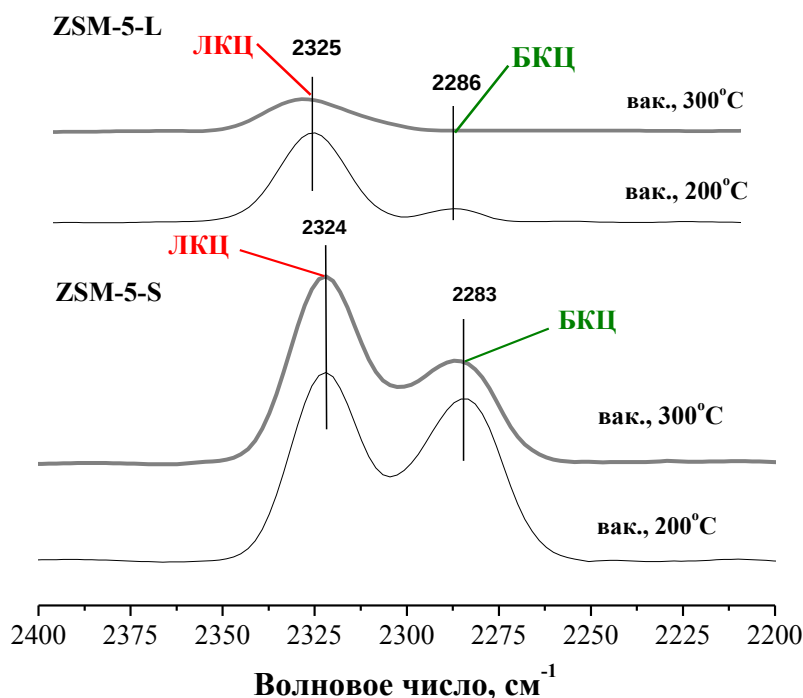


Рисунок 3.14 – ИК-спектры адсорбированного CD₃CN, зарегистрированные на образцах мелкокристаллического (ZSM-5-S) и крупнокристаллического (ZSM-5-L) цеолитов

Интенсивность поглощения при 2286 см⁻¹ на спектре носителя ZSM-5-L ниже, чем интенсивность соответствующей полосы (2288 см⁻¹) на спектре ZSM-5-S. Кроме того, интенсивность поглощения при 2324-2325 см⁻¹ на спектре носителя ZSM-5-L ниже, чем интенсивность данной полосы на спектре ZSM-5-S. Меньшая интенсивность соответствующих полос поглощения в случае ZSM-5-L указывает на снижение кислотности внешней поверхности крупнокристаллического цеолита по сравнению с мелкокристаллическим образцом. Десорбция дейтерированного ацетонитрила с образца мелкокристаллического цеолита ZSM-5-S после вакуумирования при 300°C осуществляется труднее, чем с образца ZSM-5-L, что также указывает на меньшую кислотность последнего.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Все образцы синтезированных микропористых цеолитов соответствуют по своему фазовому составу цеолитам типа MFI. Высокая кристалличность цеолитов (порядка 95%) подтверждена для образцов мелко- и крупнокристаллических цеолитов: ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L. В случае ZSM-5-S2 достигается лишь 75% кристалличность.

2) Высокое мольное соотношение воды к оксиду алюминия в составе кристаллизационного геля (в зависимости от темплата $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250 - 1380\text{H}_2\text{O}$) приводит к снижению среднего размера кристаллов цеолитов. Средний диаметр кристаллитов мелкокристаллических образцов цеолитов ZSM-5-S и ZSM-5-S2 составляет около 100-150 нм, при этом мелкие кристаллы цеолита образуют крупные сросшиеся агломераты сферической формы, и присутствует морфологическая неоднородность кристаллов.

3) Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250\text{H}_2\text{O}$, используемой в ходе синтеза цеолита ZSM-5-S2, до $1\text{Al}_2\text{O}_3:650\text{H}_2\text{O}$ для ZSM-5-L способствует увеличению среднего размера кристаллов цеолита до 1,5 – 1,7 мкм, что достигается при использовании в качестве темплата триэтилентетрамина. При этом дальнейшее снижение мольного соотношения оксида алюминия к воде до $1\text{Al}_2\text{O}_3:450\text{H}_2\text{O}$ приводит к получению аморфного образца.

4) Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1380\text{H}_2\text{O}$, используемой в ходе синтеза цеолита ZSM-5-S, до $1\text{Al}_2\text{O}_3:690\text{H}_2\text{O}$ для ZSM-5-M способствует увеличению среднего размера кристаллов цеолита до 0,8-1,0 мкм, что достигается при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония.

5) Морфология кристаллов цеолитов влияет на свойства их поверхности. При увеличении размера кристаллов ZSM-5 незначительно снижается площадь внешней поверхности: для крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L до $328 \text{ м}^2/\text{г}$, что ниже по сравнению с мелкокристаллическим ZSM-5-S ($348 \text{ м}^2/\text{г}$), а суммарный объем пор увеличивается с $0,14 \text{ см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-S до $0,16 \text{ см}^3/\text{г}$ для ZSM-5-L.

6) Морфология кристаллов влияет на кислотность поверхности цеолитов. По полученным данным в ИК-спектре ZSM-5-L интенсивность полосы, характеризующей адсорбцию дейтерированного ацетонитрила на БКЦ, после вакуумирования при 300°C значительно ниже, чем интенсивность полосы, характеризующей соответствующую адсорбцию на образце ZSM-5-S. Это указывает на менее прочное взаимодействие БКЦ с ацетонитрилом в случае крупнокристаллического образца и, соответственно, менее выраженную кислотность поверхности.

3.3 Синтез и физико-химические свойства цеолитов типа MFI с мезопористой системой

С использованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-KMЦ), блок-сополимера Pluronic P123 и нанопорошка углерода в качестве вторичных темплатов синтезированы крупнокристаллические цеолиты типа MFI с мезопористой системой. Синтез крупнокристаллических мезопористых цеолитов проводили аналогично синтезу цеолита ZSM-5-L, но с добавлением в кристаллизационный гель навески твердого

темплата непосредственно перед введением ТЭОС. Среди них нанопорошок углерода «Carbon Black nanopowder», блок-сополимер «Pluronic P123» и Na-КМЦ (Acros Organics). Количество вводимого вторичного темплата рассчитывали, исходя из мольного соотношения в составе кристаллизационного геля $1\text{Al}_2\text{O}_3$: 30SiO_2 : 9TЭТА : $3,4\text{Na}_2\text{O}$: $650\text{H}_2\text{O}$: 150T , где Т – соответствующий вторичный темплат.

В данном разделе проведено сравнение свойств синтезированных образцов цеолитов с мезопористой системой с коммерческим цеолитом ZSM-5(30) и установлено влияние добавления вторичного темплата на объем мезопор, кислотность и морфологические особенности кристаллов синтезируемых цеолитов. Кислотные и поверхностные свойства, фазовый и морфологический состав синтезированных цеолитов изучены методами ИК-спектроскопии DRIFTS, азотной порометрии, РФА, СЭМ.

3.3.1 Фазовый состав, модуль и кристалличность цеолитов с мезопористой системой

Данные рентгенофазового анализа были использованы для изучения фазового состава образцов крупнокристаллических цеолитных носителей с мезопористой системой и образца коммерческого ZSM-5.

На рисунке 3.15 приведены рентгенограммы синтезированных образцов крупнокристаллических цеолитов ZSM-5 с мезопористой системой. Видно, что все образцы имеют хорошо разрешенные пики в диапазоне $3\text{--}17^\circ$ (θ), которые совпадают с положением отражений на рентгенограмме цеолита типа MFI [165].

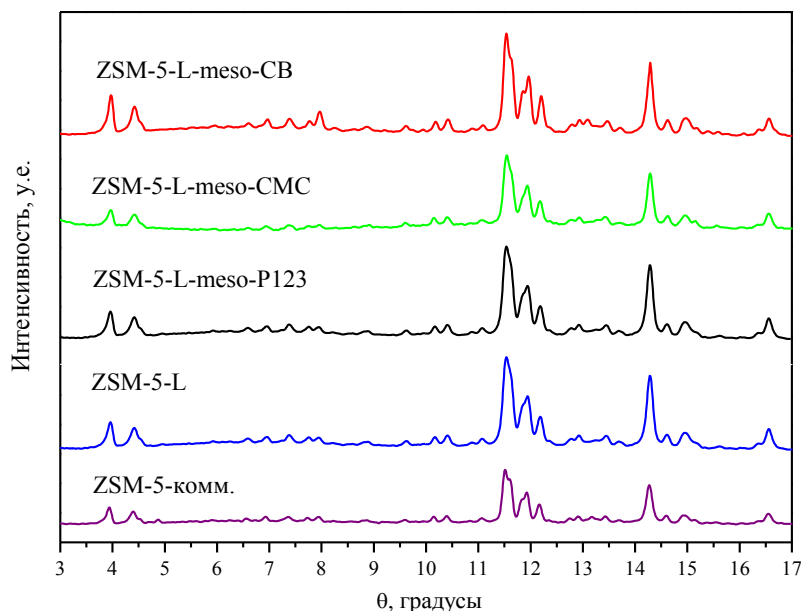


Рисунок 3.15 – Рентгенограммы, зарегистрированные для образцов цеолитов ZSM-5-L, ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB в сравнении с ZSM-5-комм.

В таблице 3.5 приведены результаты, полученные для образцов цеолитов, синтезированных с введением вторичного темплата: полимера Pluronic P123 (ZSM-5-L-

meso-P123), Na-KMЦ (ZSM-5-L-meso-CMC) и нанопорошка углерода (ZSM-5-L-meso-CB), а также без него (ZSM-5-L) в сравнении с коммерческим цеолитом ZSM-5-комм.

Таблица 3.5 – Фазовый состав, степень кристалличности и мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (модуль) цеолитов, синтезированных с добавлением различных вторичных темплатов, по данным рентгенофазового анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

Название цеолита	Степень кристалличности	Фазовый состав	Модуль цеолита ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) по данным методов анализа		
			РФА	AAC	EDX
ZSM-5-комм.	95%	MFI	35	29	30
ZSM-5-L	95%	MFI	35	29	28
ZSM-5-L-meso-P123	85%	MFI	35	28	29
ZSM-5-L-meso-CMC	95%	MFI	35	29	30
ZSM-5-L-meso-CB	95%	MFI	35	28	28

Введение в качестве вторичных темплатов Na-KMЦ и нанопорошка углерода не снижает степень кристалличности цеолитов ZSM-5-L-meso-CMC и ZSM-5-L-meso-CB по сравнению с микропористым образцом ZSM-5-L (таблица 3.5). Однако при использовании блок-сополимера Pluronic P123 степень кристалличности становится несколько ниже (85%), что, вероятно, обусловлено замедлением процесса кристаллизации вследствие повышения вязкости кристаллизационного геля при введении данного блок-сополимера как вторичного темплата. Образец коммерческого цеолита по своему фазовому составу также соответствует цеолитам со структурой типа MFI и также имеет высокую степень кристалличности.

Модуль всех синтезированных цеолитов по данным РФА составил 35. По данным AAC и EDX мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьируется в пределах 28 – 30, что соответствует используемому соотношению в составе кристаллизационного геля.

Таким образом, все изученные образцы синтезированных цеолитов с мезопористой структурой соответствуют по своему фазовому составу цеолитам типа MFI и относятся к классу ZSM-5. Высокая кристалличность цеолитов (порядка 95%) подтверждена для образцов крупнокристаллических цеолитов с мезопористой структурой ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB. В случае образца цеолита ZSM-5-L-meso-P123 достигается 85% кристалличность.

3.3.2 Морфология кристаллов цеолитов с мезопористой системой

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были изучены форма и размеры кристаллов синтезированных образцов крупнокристаллических цеолитных носителей с мезопористой системой и коммерческого ZSM-5, а методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) определён их элементный состав.

На рисунке 3.16 микрофотографии образца ZSM-5-комм., полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

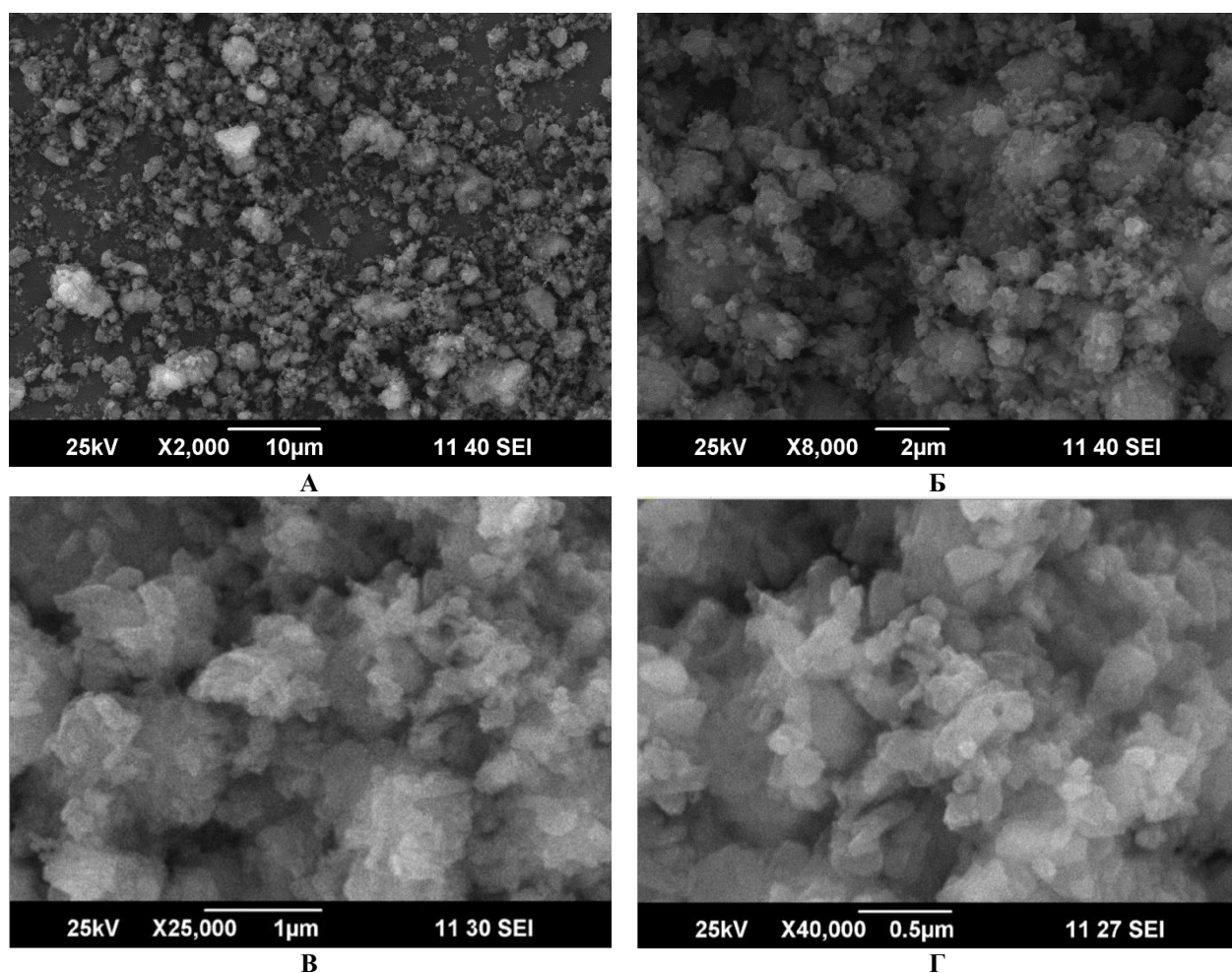


Рисунок 3.16 – Микрофотографии образца ZSM-5-комм., полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А), 8000 раз (Б), 25000 раз (В) и 40000 раз (Г)

На рисунке 3.16 (В-Г) видно, что морфология коммерческого цеолита ZSM-5-комм. характеризуется мелкими кристаллами: средний размер составляет менее 100 нм. В окружении этих кристаллов также находится значительное количество и более мелких неоднородных кристаллов различных форм в виде агломератов (рисунок 3.16 (А-Г)). Неоднородность морфологии частиц цеолита ZSM-5-комм. может отрицательно влиять на показатели конверсии катализаторов на его основе.

На рисунке 3.17 представлены микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-СМС.

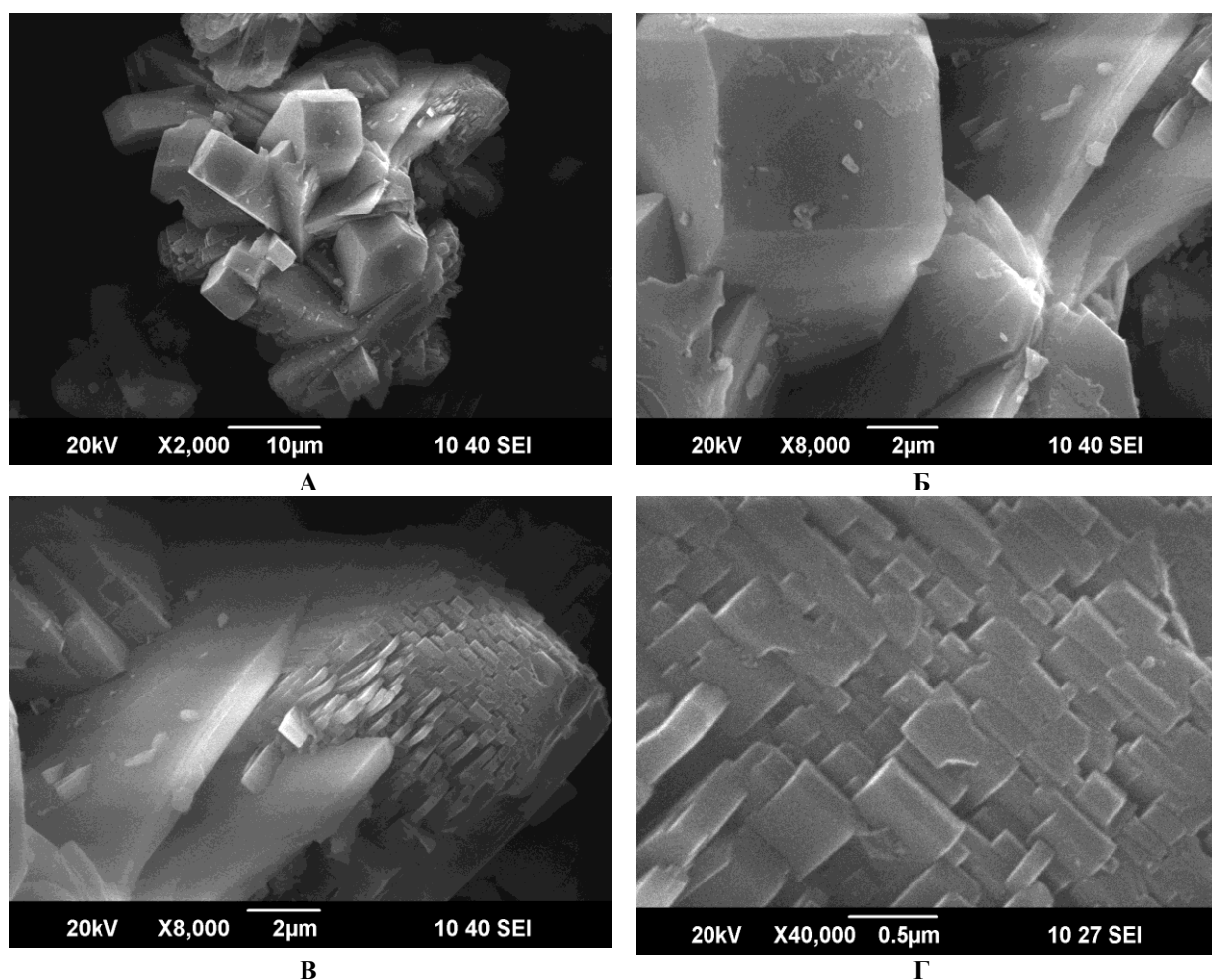
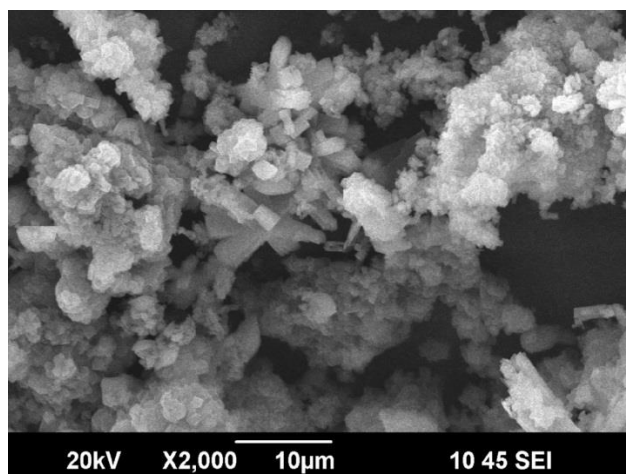


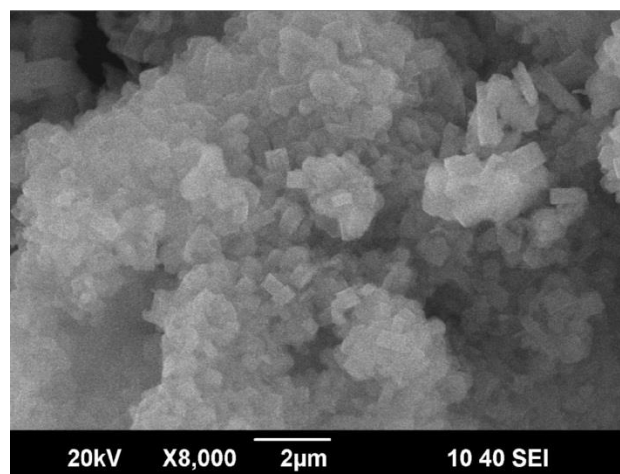
Рисунок 3.17 – Микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CMC, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А) и 8000 раз (Б-В) и 40000 раз (Г)

Цеолит, синтезированный с использованием соли Na-KMЦ (ZSM-5-L-meso-CMC), состоит из плотных крупных сросшихся агломератов кристаллов. Средний размер кристаллитов составляет 1,6-1,8 мкм, на микрофотографиях также видны и более мелкие кристаллы цеолита (рисунок 3.17 (А-Б)). Отдельные кристаллы достигают 3 мкм, причем все они имеют орторомбическую форму с размером грани 1,5-2 мкм. Кроме того, отдельные кристаллы имеют и более мелкие кристаллиты, имеющие диаметр не более 200-250 нм, которые видны при увеличении в 40000 раз (рисунок 3.17В). Помимо кристаллов, характерных для крупнокристаллических образцов, на микрофотографиях образца ZSM-5-L-meso-CMC наблюдается необычная слоисто-ячеистая структура поверхности крупных кристаллов, связанная, по всей видимости, с особенностями используемого вторичного темплата (рисунок 3.17 (В – Г)).

На рисунке 3.18 представлены микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-P123.



А

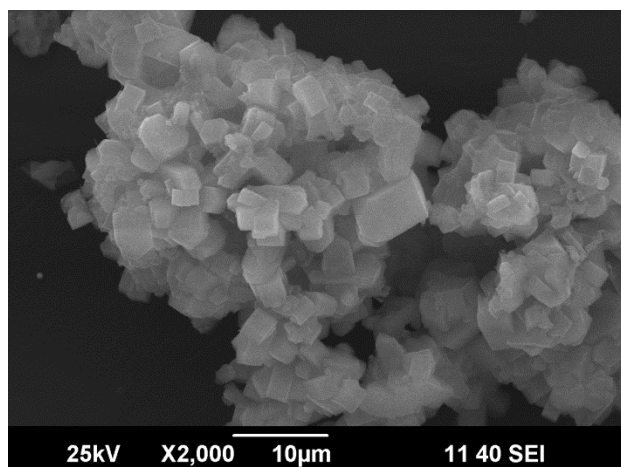


Б

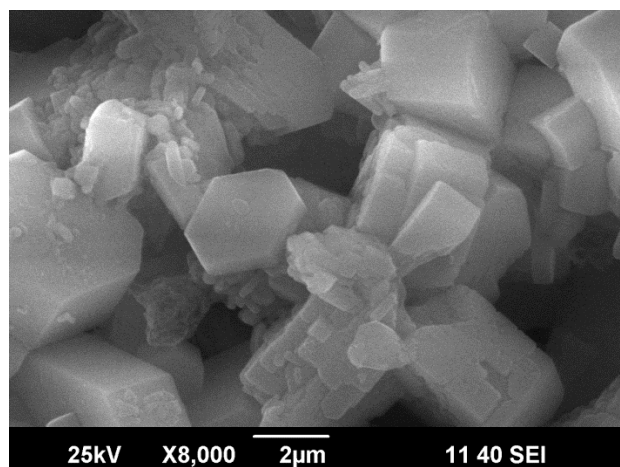
Рисунок 3.18 – Микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-P123, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А) и 8000 раз (Б)

Для цеолита ZSM-5-L-meso-P123 характерны однородные, но более мелкие кристаллиты со средним диаметром 1,10 – 1,30 мкм (рисунок 3.18 (А-Б)) по сравнению с мезопористым цеолитом ZSM-5-L-meso-СМС.

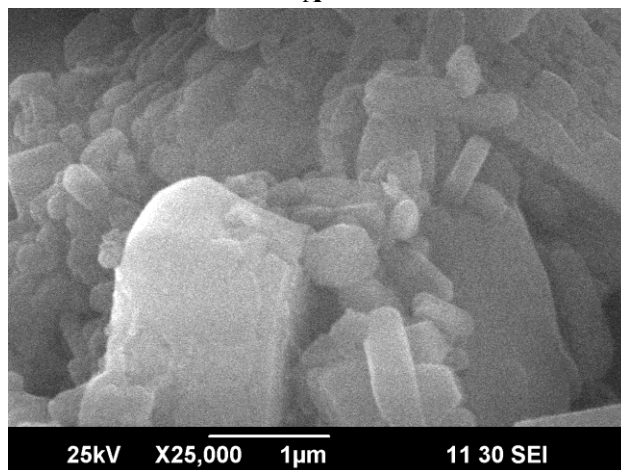
На рисунке 3.19 представлены микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-СВ.



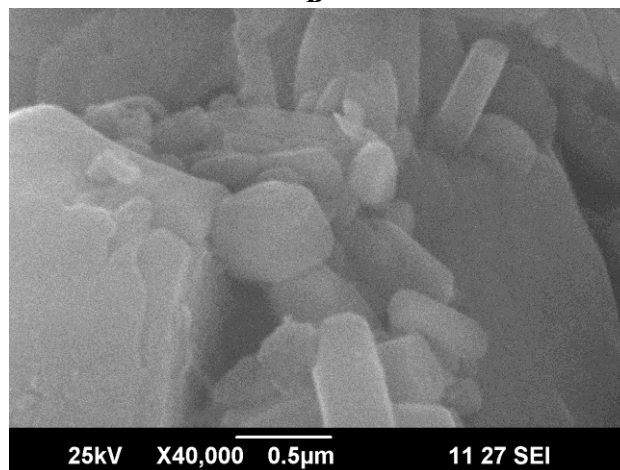
А



Б



В



Г

Рисунок 3.19 – Микрофотографии крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-СВ, полученные методом сканирующей электронной микроскопии: увеличение 2000 раз (А),

8000 раз (Б), 25000 раз (В) и 40000 раз (Г))

Для цеолита ZSM-5-L-meso-CB характерны однородные крупные кристаллиты со средним диаметром 1,50 – 1,70 мкм (рисунок 3.19 (В-Г)).

Таким образом, добавление в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода повышает однородность частиц цеолита и не изменяет морфологии кристаллов крупнокристаллических цеолитов. Однако при использовании нанопорошка углерода в качестве мезотемплатов образуются более мелкие (1,50 – 1,70 мкм) по форме кристаллы, как и в случае блок-сополимера P123 (1,1 – 1,3 мкм), чем в случае использования Na-КМЦ и микропористого крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L (1,80 мкм).

3.3.3 Объем пор и свойства поверхности цеолитов с мезопористой системой

Формирование вторичной мезопористости в структуре синтезированных крупнокристаллических цеолитных носителей, площадь поверхности по БЭТ, площадь и объем микропор, суммарный объем пор и распределение пор по размерам изучены методом азотной порометрии. Результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Площадь поверхности, площадь микропор и объем пор образцов крупнокристаллических цеолитов, синтезированных с добавлением различных вторичных темплатов, в сравнении с микропористым ZSM-5-L и коммерческим ZSM-5-комм.

Образец цеолита	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$
ZSM-5-комм.	356	238	0,15	0,11	0,02
ZSM-5-L	348	242	0,14	0,11	0,03
ZSM-5-L-meso-P123	337	262	0,17	0,12	0,05
ZSM-5-L-meso-CMC	347	264	0,18	0,12	0,06
ZSM-5-L-meso-CB	328	242	0,19	0,12	0,07

Удельная площадь внешней поверхности, определенная методом БЭТ, при добавлении вторичного темплата практически не изменяется (328 - 356 м²/г). Добавление вторичного мезотемплата в кристаллизационный гель в процессе синтеза цеолитов увеличивает общий объем пор вследствие увеличения объема мезопор (с 0,03 см³/г для ZSM-5-L до 0,07 см³/г для ZSM-5-L-meso-CB). Объем микропор при этом практически не изменяется.

На присутствие мезопор в синтезированных образцах цеолитов указывает характерная петля гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции азота, представленных на рисунке 3.20.

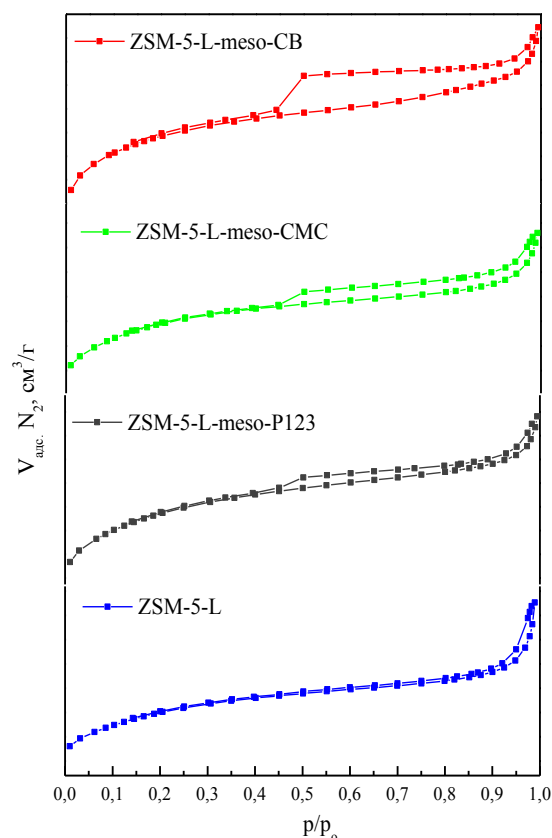


Рисунок 3.20 – Изотермы адсорбции и десорбции азота на образцах крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой

При относительном давлении p/p_0 , равном 0,45-0,50, для образцов, синтезированных с использованием вторичного темплата, на изотерме появляется петля гистерезиса, что характерно для капиллярной конденсации в мезопорах. График распределения размера пор цеолитов, синтезированных с добавлением различных вторичных темплатов, в координатах $dV/d\log(D)$ от $D(\text{\AA})$ приведен на рисунке 3.21.

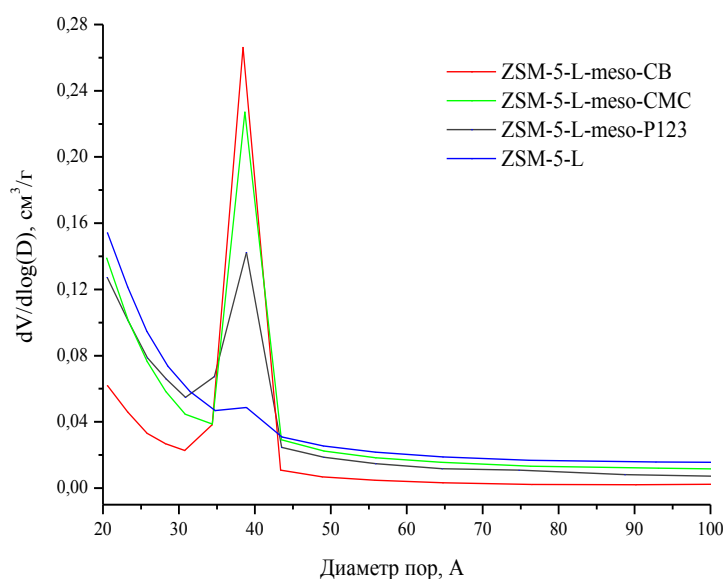


Рисунок 3.21 – Распределение пор по размеру в образцах крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой в диапазоне 20-100 Å

Для образца ZSM-5-L, синтезированного без добавления вторичного темплата, пик в диапазоне 30-45 Å, соответствующий мезопорам, практически отсутствует, заметно небольшое плечо. При использовании вторичных темплатов образуются мезопоры со средним диаметром 30-45 Å, о чем свидетельствует появление характерного пика в соответствующем диапазоне. Наиболее интенсивный пик получен для цеолита ZSM-5-L-meso-CB, обладающего наибольшим объемом мезопор (0,07 см³/г).

Введение вторичного темплата в синтезируемый гель изменяет размер кристаллов цеолитов и объем пор при прочих равных условиях синтеза. На кривых распределения пор по размерам, полученным для микропористого крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L, пик, соответствующий мезопорам, выражен слабо. На кривых для образцов, синтезированных с добавлением вторичных темплатов, наблюдается пик при 30-45 Å. Интенсивность пика, характеризующего наличие мезопор, увеличивается в ряду: ZSM-5-L < ZSM-5-L-P123 < ZSM-5-L-meso-CMC < ZSM-5-L-meso-CB.

Таким образом, синтезированные крупнокристаллические цеолиты имеют мезопористую структуру, а наибольший объем мезопор получен при использовании в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода.

3.3.4 Кислотность цеолитов с мезопористой системой

Данные ИК-спектроскопии DRIFTS были использованы для изучения кислотности образцов крупнокристаллических цеолитных носителей с мезопористой системой и образца коммерческого цеолита ZSM-5.

На рисунке 3.22 представлены ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на коммерческом носителе ZSM-5-комм., вакуумированном при 550°C и после адсорбции молекул дейтерированного ацетонитрила.

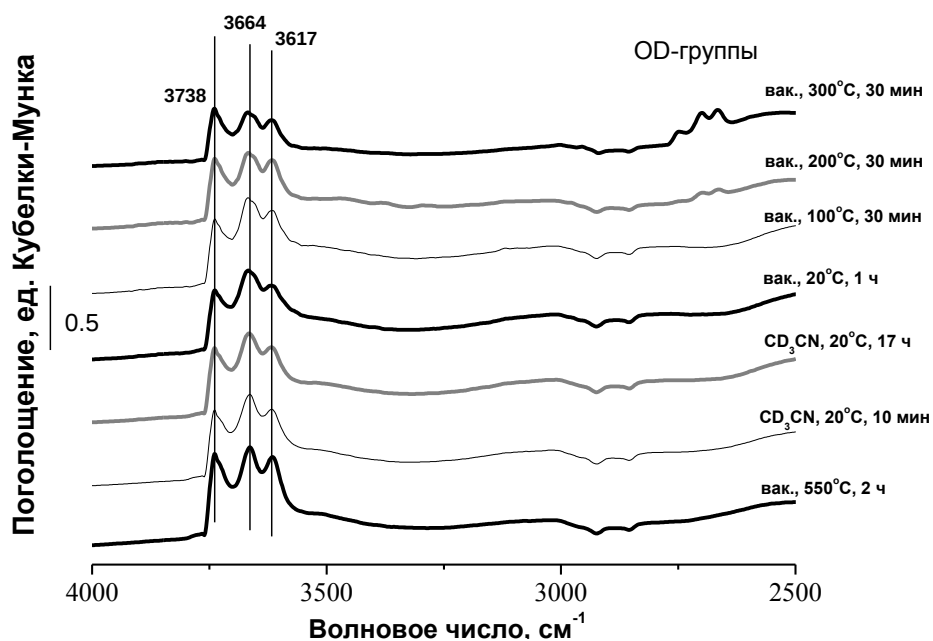


Рисунок 3.22 – ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на вакуумированном при 550°C носителе коммерческого цеолита ZSM-5-комм. после адсорбции молекул-тестов CD_3CN

Видно, что вакуумирование исходного носителя приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, при этом в спектре выделяются три полосы при 3738, 3664 и 3617 cm^{-1} , характеризующие ОН-группы. Полоса при 3738 cm^{-1} относится к силанольным изолированным ОН-группам, в то время как полосы при 3664 и 3617 cm^{-1} характеризуют ОН-группы на внеклеточном алюминии и мостиковые ОН-группы, локализованные внутри каналов цеолита, соответственно. Адсорбция ацетонитрила в течение длительного времени приводит к сохранению в спектре полос от средней силы и сильных кислотных центров (3664 и 3617 cm^{-1} , соответственно).

Десорбция в вакууме при комнатной температуре не приводит к изменениям в ИК спектре. При увеличении температуры десорбции до 100°C приводит к почти полному восстановлению интенсивности линии от ОН-группы на внеклеточном алюминии. Мостиковые ОН группы восстанавливаются при 200°C вакуумирования. восстанавливаются и мостиковые ОН-группы. При этой же температуре заметно появление OD-групп, рост интенсивности которых продолжается при 300°C вакуумирования.

Спектр, зарегистрированный после адсорбции дейтерированного ацетонитрила на образце ZSM-5-комм., представлен на рисунке 3.23.

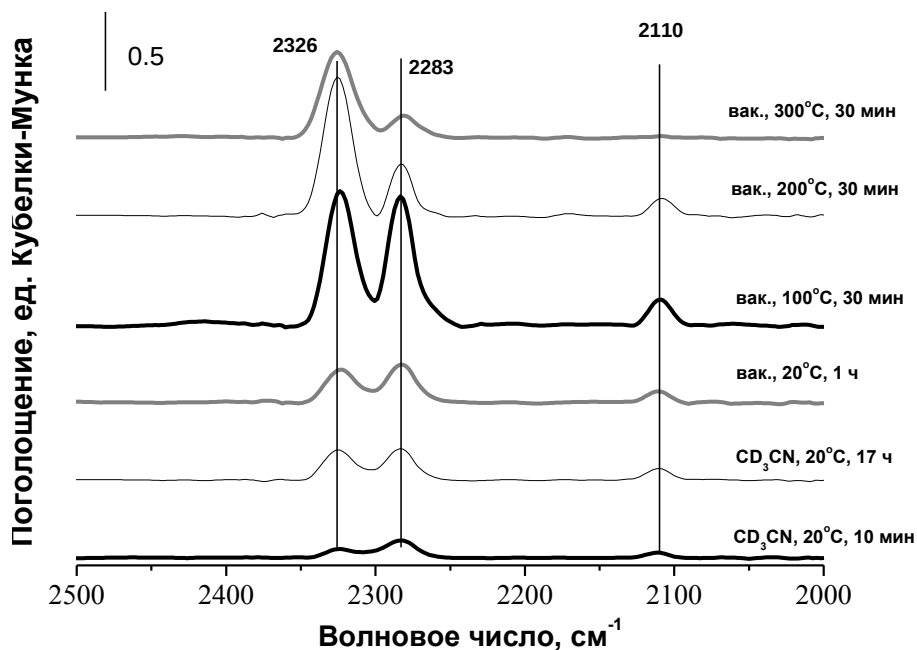


Рисунок 3.23 – ИК-спектры адсорбированного дейтерированного ацетонитрила, зарегистрированные на вакуумированном носителе коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

Видно, что при адсорбции CD_3CN в спектре наблюдается полоса поглощения, характерная для $\text{C}\equiv\text{N}$ валентных колебаний (2326 см^{-1}) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ. Высокочастотный сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 73 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}). Полоса при 2283 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными БКЦ. Высокочастотный сдвиг – 30 см^{-1} . Оба центра адсорбции прочно удерживают ацетонитрил, что наблюдается после вакуумной обработки при комнатной температуре в течение 1 ч. Полоса в спектре адсорбированного CD_3CN около 2110 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе.

Таким образом, высокая интенсивность полосы на ИК-спектре CD_3CN образца коммерческого цеолита ZSM-5-комм. при 2283 см^{-1} , сохраняющаяся на спектре после вакуумирования при 300°C , свидетельствует о большом количестве сильных БКЦ на внешней поверхности. При этом также значительно выражен пик, характеризующий Льюисовую кислотность. Далее представлены результаты изучения кислотности внешней поверхности при адсорбции дейтерированного ацетонитрила на образцах крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой.

На рисунке 3.24 представлены ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на носителе ZSM-5-meso-CB, вакуумированном при 550°C и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила. Было установлено, что после высокотемпературной обработки в вакууме в спектре проявляются

три полосы при 3738, 3664 и 3613 см^{-1} , характеризующие ОН-группы. Адсорбция ацетонитрила приводит к исчезновению в спектре всех трех полос. При этом в спектре появляется широкая полоса с максимумом при 2780 см^{-1} . Низкочастотный сдвиг полосы, характеризующей сильные БКЦ, составляет 833 см^{-1} .

Десорбция в вакууме при комнатной температуре приводит к восстановлению полосы при 3738 см^{-1} . При вакуумировании при 100°C восстанавливается полоса при 3664 см^{-1} . Мостиковые ОН-группы восстанавливаются после вакуумирования при 200°C.

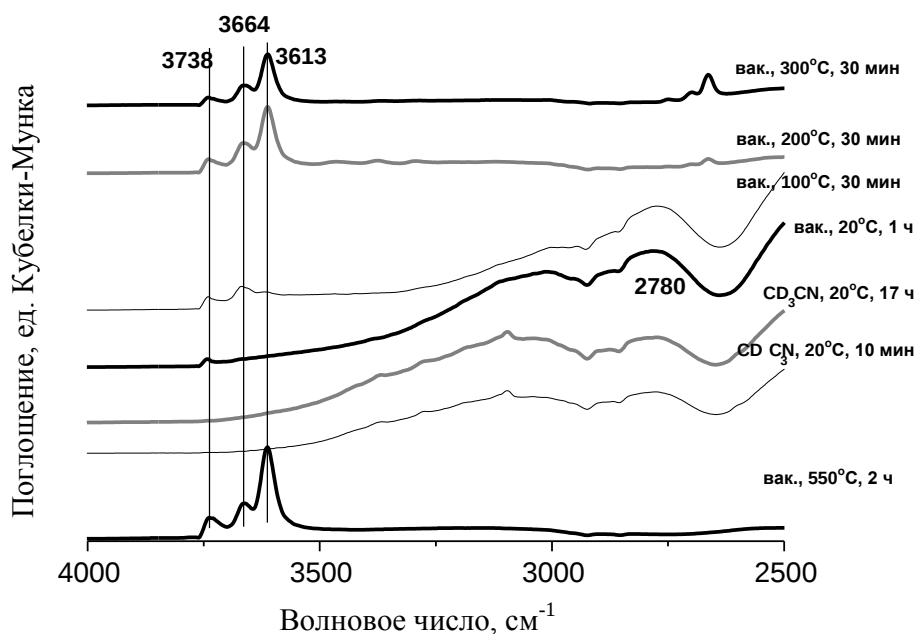


Рисунок 3.24 – ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-SB, вакуумированном при 550°C и после адсорбции CD_3CN

ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные после адсорбции CD_3CN на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-SB, приведены на рисунке 3.25.

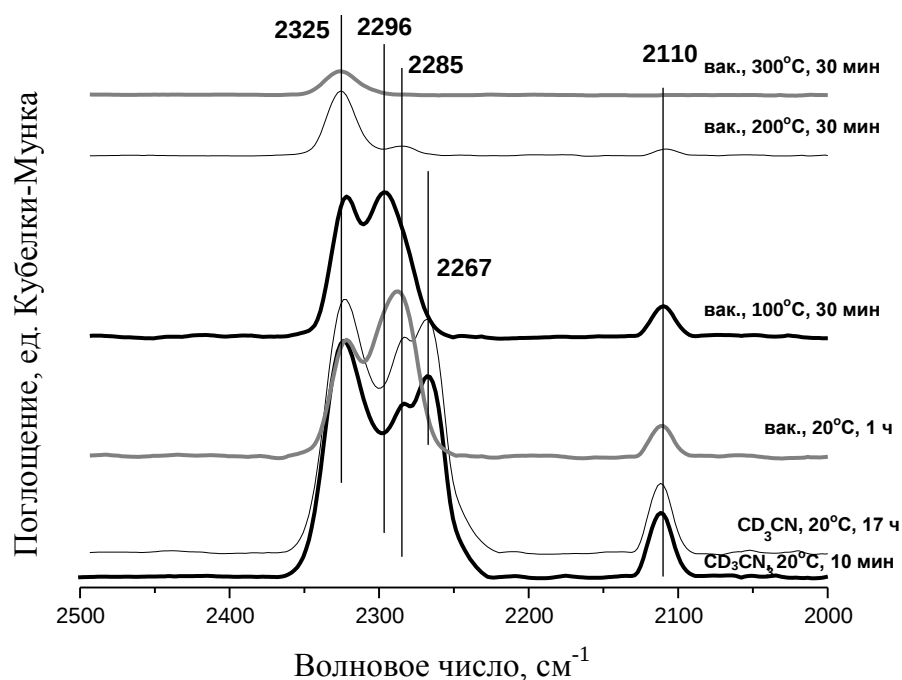


Рисунок 3.25 – ИК-спектр диффузного отражения, зарегистрированный после адсорбции CD_3CN на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CB

При адсорбции CD_3CN в спектре носителя ZSM-5-L-meso-CB наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (2325 см^{-1}) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ. Высоочастотный сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет 72 см^{-1} по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}). В спектрах также присутствуют две менее интенсивные полосы с максимумами при 2285 и 2267 см^{-1} .

По сравнению с микропористым коммерческим цеолитом ZSM-5-комм. на ИК-спектре образца крупнокристаллического цеолита с мезопористой структурой ZSM-5-L-meso-CB видна полоса при 2267 см^{-1} , характеризующая физически адсорбированный ацетонитрил в мезопорах.

После десорбции ацетонитрила при комнатной температуре интенсивность полосы при 2325 см^{-1} снижается. При этом полоса при 2267 см^{-1} исчезает, а полоса при $2285\text{--}2286\text{ см}^{-1}$ слегка сдвигается в сторону больших волновых чисел. Вакуумирование при 100°C приводит к появлению в спектре ZSM-5-L-meso-CB двух полос одинаковой интенсивности при 2325 и 2296 см^{-1} . Последняя полоса исчезает из спектра после вакуумирования при 200°C , а высоочастотная полоса остается в спектре и после вакуумирования при 300°C . Полоса при 2296 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными Бренстедовскими кислотными центрами. Высоочастотный сдвиг – 43 см^{-1} . Полоса в спектре адсорбированного CD_3CN около 2110 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе.

Аналогично, была изучена кислотность крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CMC.

На рисунке 3.26 представлены ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на носителе ZSM-5-meso-CMC, вакуумированном при 550°C и после адсорбции дейтерированного ацетонитрила. После высокотемпературной обработки в вакууме в спектре проявляются три полосы при 3742, 3663 и 3612 см^{-1} , характеризующие ОН-группы. Адсорбция ацетонитрила приводит к исчезновению в спектре всех трех полос. При этом в спектре появляются широкие полосы с максимумами при 2762, 3014 и 3365 см^{-1} .

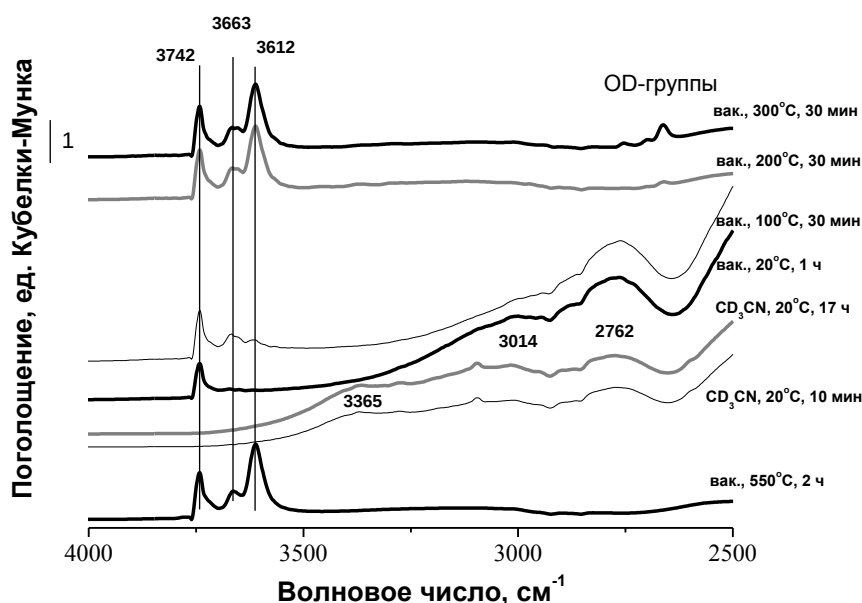


Рисунок 3.26 – ИК-спектры диффузного отражения в области валентных колебаний ОН-групп, зарегистрированные на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CMC, вакуумированном при 550°C и после адсорбции CD_3CN

Десорбция в вакууме при комнатной температуре приводит к восстановлению полосы при 3742 см^{-1} . При вакуумировании при 100°C восстанавливается полоса при 3663 см^{-1} . Мостиковые ОН-группы (3612 см^{-1}) восстанавливаются после вакуумирования при 200°C.

ИК-спектры диффузного отражения, зарегистрированные после адсорбции CD_3CN на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CMC, приведены на рисунке 3.27.

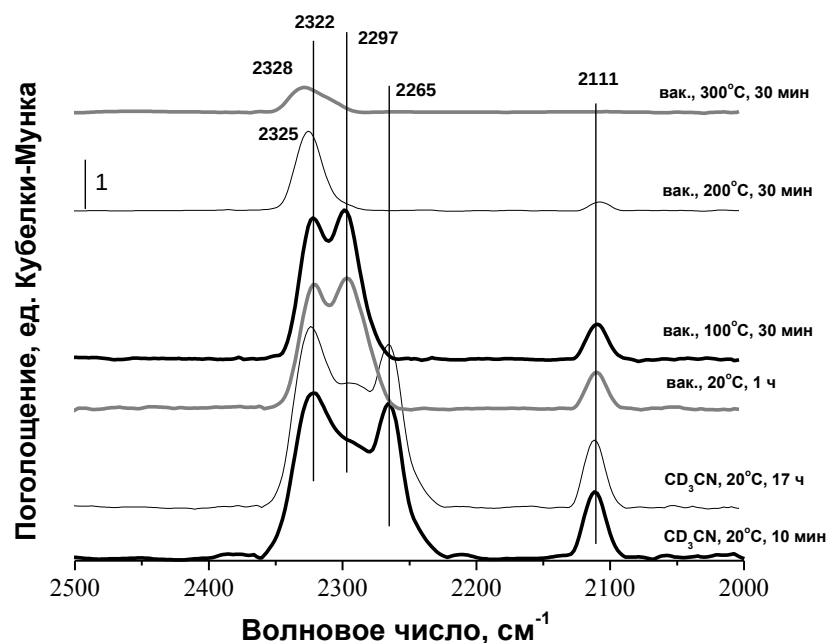


Рисунок 3.27 – ИК-спектр диффузного отражения, зарегистрированный после адсорбции CD_3CN на крупнокристаллическом цеолите с мезопористой системой ZSM-5-L-meso-CMC

Как и в случае ZSM-5-L-meso-CB, по сравнению с микропористым коммерческим цеолитом ZSM-5-комм. на ИК-спектре образца крупнокристаллического цеолита с мезопористой структурой ZSM-5-L-meso-CMC видна полоса при 2265 см^{-1} , характеризующая физически адсорбированный ацетонитрил в мезопорах. Это косвенно подтверждает наличие мезопористости у данных образцов наряду с ранее рассмотренными данными азотной порометрии.

Высокая интенсивность полосы на ИК-спектре CD_3CN образца коммерческого цеолита ZSM-5-комм. при 2283 см^{-1} свидетельствует о большом количестве сильных БКЦ на внешней поверхности, что свидетельствует о высокой кислотности данного образца. По сравнению с ZSM-5-комм., количество сильных БКЦ на внешней поверхности образцов крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой меньше.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

- 1) Все изученные образцы синтезированных цеолитов с мезопористой структурой соответствуют по своему фазовому составу цеолитам типа MFI и относятся к классу ZSM-5. Использование в качестве вторичного темплата натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы и нанопорошка углерода позволяют получить цеолиты с высокой кристалличностью (порядка 95%), что было подтверждено методом РФА. В случае образца цеолита ZSM-5-L-meso-P123 достигается 85% кристалличность при прочих равных условиях кристаллизации.

2) Добавление в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода повышает однородность частиц цеолита и не изменяет морфологии кристаллов крупнокристаллических цеолитов. Однако при использовании нанопорошка углерода в качестве мезотемплатов образуются более мелкие (1,50 – 1,70 мкм) по форме кристаллы, как и в случае блок-сополимера P123 (1,1 – 1,3 мкм), чем в случае использования Na-КМЦ и микропористого крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L (в среднем, 1,80 мкм).

3) Введение вторичного темплата в синтезируемый гель изменяет размер кристаллов цеолитов и объем пор при прочих равных условиях синтеза. Изучение распределения пор по размерам для образцов, синтезированных с добавлением вторичных темплатов, показало наличие пика при 30-45 Å, соответствующего мезопорам. При этом его интенсивность увеличивается в ряду: ZSM-5-L < ZSM-5-L-P123 < ZSM-5-L-meso-CMC < ZSM-5-L-meso-CB. Следовательно, синтезированные крупнокристаллические цеолиты имеют мезопористую структуру, а наибольший объем мезопор получен при использовании в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода.

4) Высокая интенсивность полосы на ИК-спектре CD_3CN образца коммерческого цеолита ZSM-5-комм. при 2283 см^{-1} , сохраняющаяся на спектре после вакуумирования при 300°C , свидетельствует о большом количестве сильных БКЦ на внешней поверхности. При этом также значительно выражен пик, характеризующий Льюисовую кислотность. В свою очередь на ИК-спектрах образцов цеолитов ZSM-5-L-meso-CMC и ZSM-5-L-meso-CB видна полоса при 2265 см^{-1} , характеризующая физически адсорбированный ацетонитрил в мезопорах. Это косвенно подтверждает наличие мезопористости у данных образцов. По сравнению с ZSM-5-комм., количество сильных БКЦ на внешней поверхности образцов крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой меньше.

3.4 Физико-химические свойства катализаторов на основе синтезированных цеолитных носителей

На основе синтезированных микропористых цеолитов с размером кристаллов 0,10 – 0,15 мкм (ZSM-5-S), 0,80 – 1,00 мкм (ZSM-5-M) и 1,50 – 1,70 мкм (ZSM-5-L), а также крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой, созданной при введении различных вторичных темплатов: блок-сополимера Pluronic P123 (ZSM-5-L-meso-P123), натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (ZSM-5-L-meso-CMC) и нанопорошка углерода CB (ZSM-5-L-meso-CB) – методом твердофазного синтеза была приготовлена серия молибден-содержащих катализаторов, содержащих 4 масс. % молибдена в качестве активного компонента.

Методом ААС подтверждено количественное содержание молибдена в составе синтезированных катализаторов селективного превращения метана в ароматические углеводороды. В таблице 3.7 представлены данные по содержанию молибдена в составе всех синтезированных катализаторов.

Таблица 3.7 – Результаты количественного химического анализа методом атомно-абсорбционной спектроскопии катализаторов ароматизации метана на основе синтезированных цеолитных носителей

Образец катализатора	Содержание молибдена, масс. %
Mo/ZSM-5-комм.	3,95
Mo/ZSM-5-S	4,01
Mo/ZSM-5-S2	3,99
Mo/ZSM-5-M	3,91
Mo/ZSM-5-L	3,97
Mo/ZSM-5-L2	3,94
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	3,95
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	3,98
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	3,96

Из таблицы видно, что содержание молибдена во всех представленных катализаторах составляет от 3,91 до 4,01 масс. %, что полностью соответствует используемому расчетному количеству Мо в составе MoO_3 в процессе приготовления молибден-цеолитных катализаторов методом твердофазного синтеза. Одинаковое содержание молибдена в составе катализаторов позволит проводить адекватное изучение влияния кислотных, морфологических и текстурных особенностей цеолитов на свойства металл-цеолитных катализаторов.

Физико-химическая характеристика синтезированных катализаторов была проведена с использованием методов ИК-спектроскопии DRIFTS, ТПД NH_3 и ^{27}Al и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии и РФЭ-спектроскопии. В данном разделе приводятся результаты изучения влияния кислотных и морфологических особенностей цеолитов, а также наличия у них мезопористой структуры на физико-химические свойства катализаторов.

3.4.1 Влияние кислотных и морфологических особенностей цеолитов на физико-химические свойства катализаторов

Методом ТПД NH_3 изучена кислотность молибденсодержащих катализаторов ароматизации метана, синтезированных на основе мелко- и крупнокристаллических цеолитных носителей. Спектры ТПД аммиака образцов катализаторов Mo/ZSM-5-S, Mo/ZSM-5-M и Mo/ZSM-5-L приведены на рисунке 3.28.

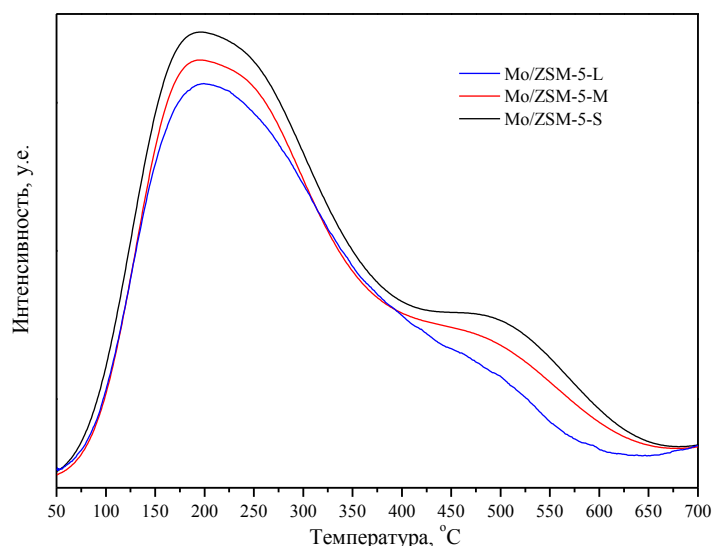


Рисунок 3.28 – Спектры ТПД NH_3 для образцов катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

На приведенных спектрах ТПД NH_3 заметны две области. Низкотемпературная область до $\sim 250^\circ\text{C}$ свойственна десорбции физически адсорбированных молекул аммиака, адсорбированного на незамещенных катионных центрах ($150 - 180^\circ\text{C}$), а также десорбции аммиака со слабых кислотных центров ($210 - 255^\circ\text{C}$). Высокотемпературная область при $350-550^\circ\text{C}$ соответствует десорбции аммиака, адсорбированного на средних и сильных кислотных центрах – БКЦ и ЛКЦ [167].

Интенсивность высокотемпературного пика в виде плеча в диапазоне $500-525^\circ\text{C}$ в случае катализатора на основе мелкокристаллического цеолита Mo/ZSM-5-S выше, чем для Mo/ZSM-5-M и Mo/ZSM-5-L. Кроме того, с увеличением размера кристаллов максимум высокотемпературного пика смещается с 500 до 525°C . Стоит отметить, что положение максимума пика десорбции аммиака не определяется однозначно силой соответствующих кислотных центров. При условии возможной реадсорбции аммиака после удаления с кислотного центра на положение максимума пика влияют как особенности строения пор, так и общее число кислотных центров. Таким образом, при большем числе кислотных центров одного типа положение максимума соответствующего пика смещается в сторону более высоких температур, несмотря на то, что их теплоты адсорбции одинаковы [168]. Следовательно, интенсивность и расположение высокотемпературного пика десорбции аммиака указывают на меньшую кислотность катализаторов, приготовленных на основе крупнокристаллических цеолитов.

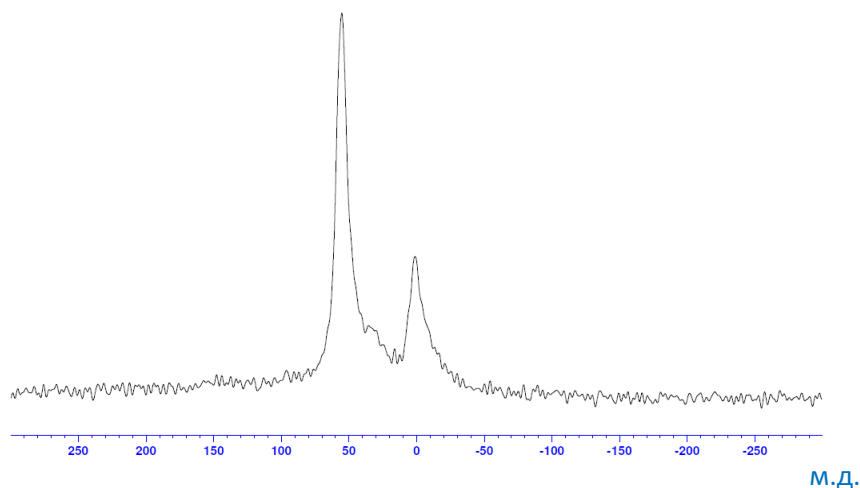
В таблице 3.8 представлены значения кислотности образцов катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L.

Таблица 3.8 – Кислотность образцов молибден-цеолитных катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-M и ZSM-5-L

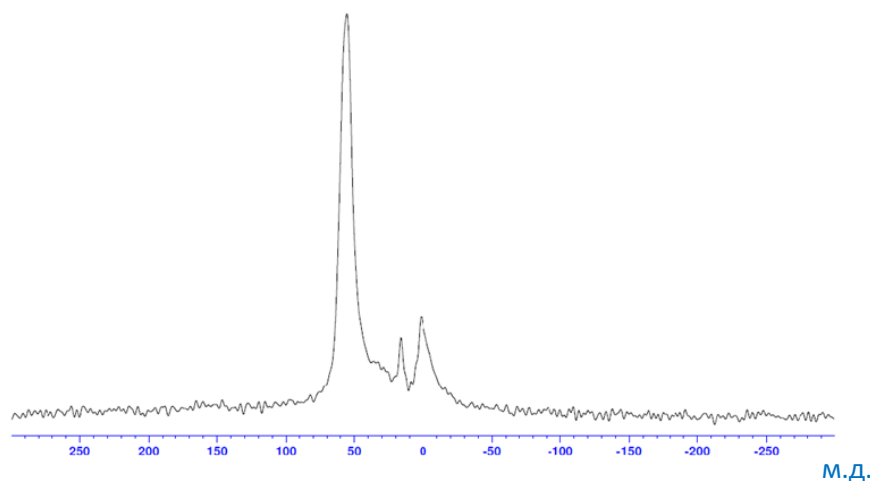
Образец	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г		
	Общее	Слабые	Сильные
Mo/ZSM-5-S	846	429	417
Mo/ZSM-5-M	767	379	388
Mo/ZSM-5-L	641	312	329

Из данных количества десорбированного аммиака с кислотных центров молибден-цеолитных катализаторов можно заключить, что наибольшей кислотностью обладает катализатор, приготовленный на основе мелкокристаллического цеолитного носителя ZSM-5-S (количество сильных кислотных центров составляет 417 мкмоль/г). При увеличении размера кристалла цеолитного носителя снижается как общая кислотность, так и количество слабых и сильных кислотных центров. В случае крупнокристаллического катализатора Mo/ZSM-5-L количество десорбированного аммиака с сильных центров составило 329 мкмоль/г.

Для того, чтобы определить, образуются ли неактивные в реакции ароматизации молибдаты алюминия при приготовлении катализаторов, было проведено изучение катализаторов методом ЯМР-спектроскопии. На рисунке 3.29 (А–Б) представлены ^{27}Al ЯМР-спектры Mo-содержащих катализаторов, приготовленных на основе мелко- и крупнокристаллического ZSM-5.



А



Б

Рисунок 3.29 – ^{27}Al ЯМР-спектры катализаторов Mo/ZSM-5-L (А) и Mo/ZSM-5-S (Б)

Положение резонансного пика (химический сдвиг) для 4-х координированного алюминия в решетке цеолита находится в районе 50-60 м.д., тогда как 6-ти координированные атомы алюминия проявляются в виде сигнала около 0 м.д.

В спектрах ^{27}Al , приведенных на рисунке 5, для образцов Mo/ZSM-5-S и Mo/ZSM-5-L видно присутствие интенсивного сигнала при 50 – 60 м.д. и слабого сигнала при 0 м.д. Это указывает на то, что в образцах Mo/ZSM-5-S и Mo/ZSM-5-L алюминий находится в разных координационных состояниях (4-х и 6-ти). Кроме того, обнаружена одинаковая суммарная интенсивность сигнала от алюминия, что указывает на то, что в этих образцах атомное отношение Si/Al одинаковое (согласно РФА модуль цеолитов равен 35). Наличие основного сигнала при 50-60 м.д., характеризующего 4-х координированный алюминий, свидетельствует о высокой кристалличности образцов катализаторов. Сигнал при 0 м.д., характеризующий октаэдрический алюминий, указывает на частичное деалюминирование решетки цеолита в ходе приготовления катализатора. Наличие полосы при ~15 м.д. в спектре Mo/ZSM-5-S характеризует октаэдрический алюминий в составе молибдата алюминия $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, образовавшегося при взаимодействии внеклеточного алюминия с молибденом. В схожей по тематике работе [169] авторами было показано, что образование молибдатов алюминия более характерно для мелкокристаллических цеолитов. В случае катализатора на основе крупнокристаллического цеолитного носителя Mo/ZSM-5-L, обладающего меньшей кислотностью внешней поверхности, формирование молибдатов алюминия не зарегистрировано.

Также изучены форма и положение резонансных пиков кремния для всех катализаторов и установлено, что они близки между собой. В частности, на рисунке 3.30 (А–Б) представлены ^{29}Si ЯМР-спектры Mo-содержащих катализаторов, приготовленных на основе мелко- и крупнокристаллического цеолита ZSM-5.

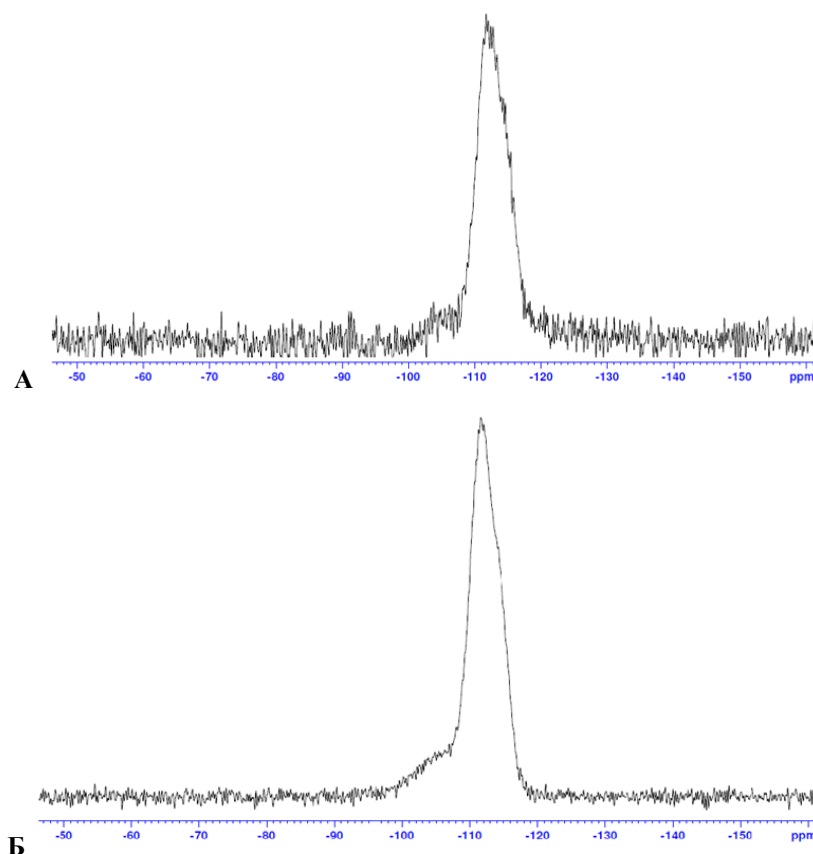


Рисунок 3.30 – ^{29}Si ЯМР-спектры катализаторов Mo/ZSM-5-L (А) и Mo/ZSM-5-S (Б)

В ^{29}Si спектрах ЯМР пики около 112 и 115 м.д. соответствуют двум группам Т-О-Т центрам в цеолитах с пониженным и повышенным средним углом связи, соответственно. Другими словами, ^{29}Si в спектрах ЯМР пик около 112 ppm соответствуют Si(1Al) (Q^4) центрам, пик около 116 м.д. соответствуют Si(0Al) (Q^4) центрам.

Таким образом, морфология кристаллов влияет на кислотность цеолитных носителей. В случае мелкокристаллического цеолита средний диаметр кристаллитов составляет около 100-150 нм. В случае крупнокристаллического образца средний размер кристаллов цеолита может достигать, в среднем, до 1,8 мкм (в случае ZSM-5-L-meso-SMC). При увеличении размера кристаллов ZSM-5 общая кислотность крупнокристаллического цеолита ниже по сравнению с кислотностью мелкокристаллического образца, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и ТПД NH_3 . В случае молибденсодержащего катализатора, приготовленного на основе мелкокристаллического ZSM-5-S, установлено образование молибдатов алюминия, что может повлиять на каталитические свойства образцов.

3.4.2 Влияние мезопористой структуры цеолитов на физико-химические катализаторов

Методом ТПД NH_3 изучена кислотность образцов катализаторов на основе крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой. В частности, спектры

термопрограммированной десорбции аммиака для катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CB и Mo/ZSM-5-L приведены на рисунке 3.31.

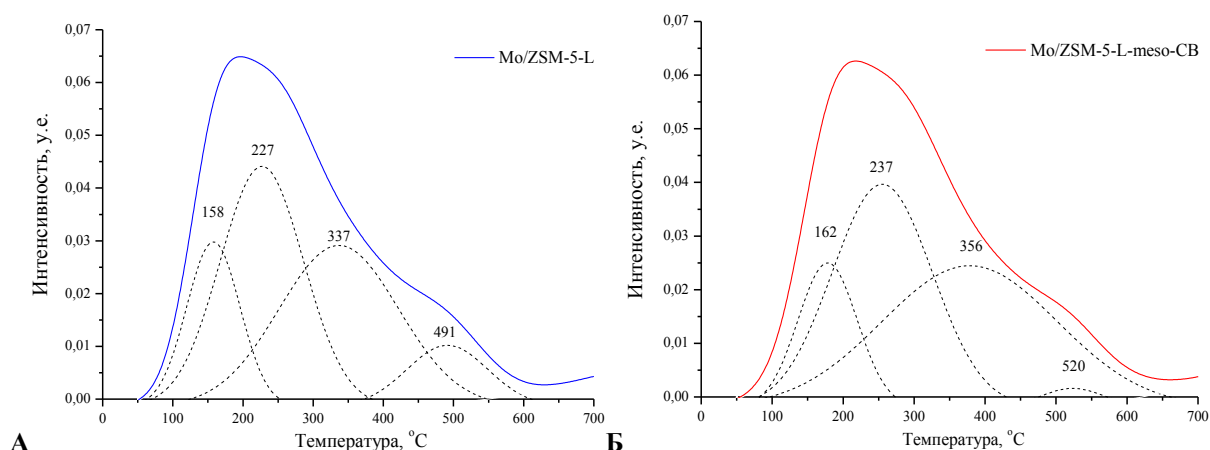


Рисунок 3.31 – Спектры ТПД NH₃ для катализаторов Mo/ZSM-5-L (А) и Mo/ZSM-5-L-meso-CB (Б)

На приведенных спектрах ТПД NH₃ можно выделить две области. В работе группы под руководством Y. Shu по изучению катализаторов ароматизации метана сообщалось, что низкотемпературная область до ~250°C свойственна десорбции физически адсорбированных молекул аммиака, адсорбированного на незамещенных катионных центрах (158 – 162°C), а также десорбции аммиака со слабых кислотных центров (227 – 237°C) [167]. Высокотемпературная область при 300-550°C соответствует десорбции аммиака, адсорбированного на средних и сильных кислотных центрах. В высокотемпературной области можно выделить в свою очередь два пика: один из них характеризует сильные кислотные центры, в частности, ЛКЦ (для образца Mo/ZSM-5-L этому пику соответствует максимум при 491°C) и БКЦ (максимум пика для Mo/ZSM-5-L при 337°C). Интенсивность пика, характеризующего десорбцию с БКЦ, для образца Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB примерно одинакова. Однако количество сильных центров на катализаторе со вторичной мезопористой структурой, созданной введением нанопорошка углерода, меньше, о чем можно судить по меньшей интенсивности высокотемпературного пика для Mo/ZSM-5-L-meso-CB (максимум при 520°C). Смещение пиков в высокотемпературную область можно объяснить возможной реадсорбцией аммиака в мезопорах [168].

С целью изучения влияния нанесения молибдена в состав цеолита с мезопористой структурой на кислотные свойства проведены эксперименты методом ИК-спектроскопии образцов ZSM-5-L-meso-CB и Mo/ZSM-5-L-meso-CB (рисунок 3.32).

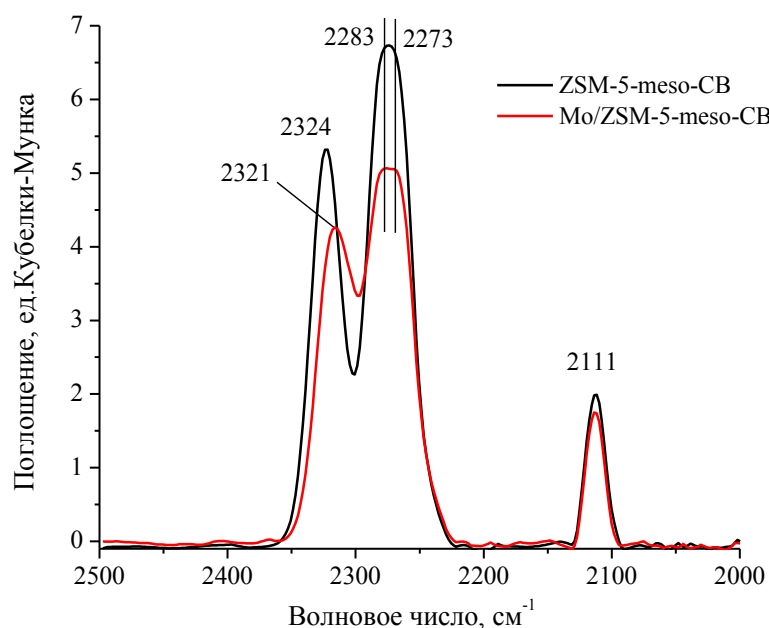


Рисунок 3.32 – Сравнение ИК-спектров диффузного отражения, зарегистрированных на носителе ZSM-5-meso-CB и катализаторе Mo/ZSM-5-meso-CB после адсорбции CD_3CN

При адсорбции CD_3CN в спектрах ZSM-5-meso-CB и Mo/ZSM-5-meso-CB наблюдаются полосы поглощения, характерные для $\text{C}\equiv\text{N}$ валентных колебаний ($2321\text{--}2324\text{ см}^{-1}$) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ (внерешеточный алюминий). Высокочастотный сдвиг частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет $68\text{--}71\text{ см}^{-1}$ по сравнению с частотой в газовой фазе (2253 см^{-1}). Помимо этой полосы в спектрах присутствует широкая интенсивная полоса с максимумом при 2273 см^{-1} . После десорбции ацетонитрила при комнатной температуре видно, что эта широкая полоса состояла из двух полос с максимумами при меньшей и большей частотах. Полоса с меньшей частотой относится к физически адсорбированному ацетонитрилу в мезопорах цеолитного носителя ZSM-5-meso-CB и катализатора на его основе, а полоса при 2283 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных БКЦ. Высокочастотный сдвиг равен 30 см^{-1} . Оба центра адсорбции прочно удерживают ацетонитрил, что наблюдается после вакуумной обработки при комнатной температуре в течение 1 ч (не приведено на рисунке). Эти же полосы наблюдаются в спектре и после вакуумирования при 100 , 200 и 300°C , причем БКЦ менее прочно удерживают ацетонитрил по сравнению с ЛКЦ. Полоса в спектре адсорбированного CD_3CN около 2111 см^{-1} относится к деформационным колебаниям C-D связей в CD_3 -группе.

При сравнении спектров адсорбции-десорбции ацетонитрила на Mo/ZSM-5-meso-CB катализаторе и носителе ZSM-5-meso-CB видно, что в спектре катализатора интенсивность полосы, характеризующей адсорбцию на ЛКЦ сопоставима с интенсивностью полосы, характеризующей адсорбцию на БКЦ. Катализатор менее прочно

удерживает ацетонитрил по сравнению с исходным носителем ZSM-5-meso-CB. Сравнение спектров, зарегистрированных после адсорбции CD_3CN на ZSM-5-meso-CB носителе и катализаторе Mo/ZSM-5-meso-CB, показывает сохранение в катализаторе соотношения ЛКЦ и БКЦ. ЛКЦ от катионов молибдена несколько слабее по сравнению с ЛКЦ от катионов алюминия. Суммарная полоса от этих двух центров сдвинута в сторону меньших частот на 3 см^{-1} . При этом на Mo/ZSM-5-meso-CB уменьшается число БКЦ по сравнению с ZSM-5-meso-CB, о чем свидетельствует снижение интенсивности полосы при 2283 см^{-1} , и незначительно уменьшается объем мезопор, что видно по снижению интенсивности при 2273 см^{-1} .

Проведем сравнение катализаторов, приготовленных на основе крупнокристаллических цеолитных носителей с мезопористой структурой и без нее. На рисунке 3.33 представлены ИК-спектры дейтерированного ацетонитрила, адсорбированного на катализаторах Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB.

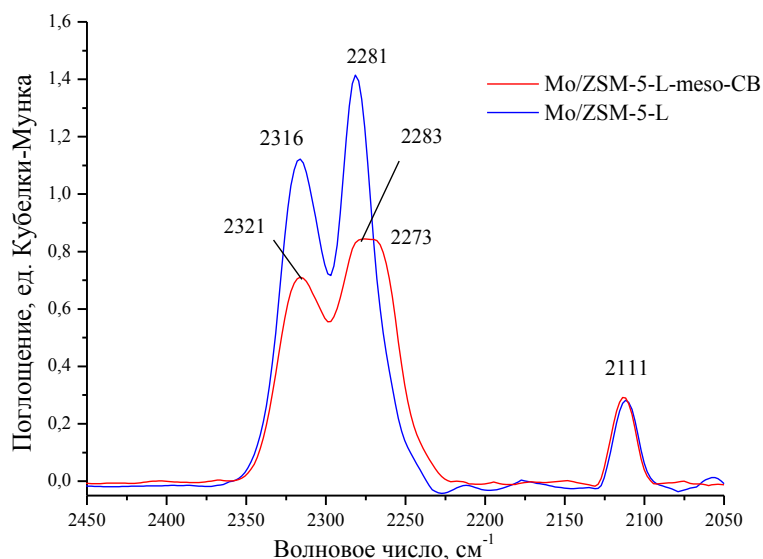


Рисунок 3.33 – Сравнение ИК-спектров адсорбированного CD_3CN , зарегистрированных на образцах катализаторов Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-L-meso-CB

При адсорбции CD_3CN в спектрах образцов наблюдается полоса поглощения, характерная для $\text{C}\equiv\text{N}$ валентных колебаний ($2316\text{--}2321\text{ см}^{-1}$) в молекулах ацетонитрила, адсорбированного на сильных ЛКЦ. При сравнении с частотой валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ в газовой фазе (2253 см^{-1}), высокочастотный сдвиг при адсорбции ацетонитрила на этих центрах составляет $63\text{--}68\text{ см}^{-1}$. Помимо этой полосы в спектрах образцов Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-meso-CB присутствует полоса при $2281\text{--}2283\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными Брендстедовскими кислотными центрами. Высокочастотный сдвиг составляет $28\text{--}30\text{ см}^{-1}$.

В спектре катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB имеется широкая интенсивная полоса при $2273\text{--}2283\text{ см}^{-1}$. После десорбции ацетонитрила при комнатной температуре

было обнаружено, что эта широкая полоса состояла из двух полос с максимумами при 2273 см^{-1} и 2283 см^{-1} . Полоса при 2273 см^{-1} относится к физически адсорбированному ацетонитрилу, а полоса при 2283 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$ в молекулах ацетонитрила, координированных сильными БКЦ. Интенсивность поглощения при 2283 см^{-1} на спектре катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB ниже, чем интенсивность при 2281 см^{-1} на спектре Mo/ZSM-5-L, что объясняется замещением атомов водорода молибденом на БКЦ. Это взаимодействие приводит к образованию активных центров катализатора. Мезопористая структура ZSM-5-L-meso-CB облегчает миграцию молибдена в каналы цеолита в ходе приготовления катализатора, что увеличивает число центров Брэнстеда, доступных для взаимодействия с молибденом. В результате данного эффекта увеличивается активная поверхность катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB, в отличие от микропористого Mo/ZSM-5-L, где БКЦ менее доступны для молибдена. Наличие полосы, связанной с физической адсорбцией ацетонитрила, для Mo/ZSM-5-L-meso-CB также объясняется мезопористой структурой цеолитного носителя ZSM-5-L-meso-CB.

Методом ТПД NH_3 также были получены спектры, деконволюция кривых на которых позволила определить количество десорбированного аммиака на этих катализаторах. В таблице 3.9 приведены значения кислотности цеолитных носителей, синтезированных с применением различных способов создания мезопористой структуры, и образцов катализаторов, синтезированных на их основе в сравнении с образцом коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

Таблица 3.9 – Кислотность образцов цеолитных носителей, синтезированных с применением различных способов создания мезопористой структуры, и катализаторов, приготовленных на их основе, в сравнении с ZSM-5-комм.

Образец	Количество десорбированного аммиака, мкмоль/г		
	Общее	Слабые	Сильные
ZSM-5-комм.	805	279	526
Mo/ZSM-5-комм.	1040	523	517
ZSM-5-L	607	268	339
Mo/ZSM-5-L	641	312	329
ZSM-5-L-meso-P123	675	278	397
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	744	335	409
ZSM-5-L-meso-CMC	504	269	235
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	566	324	242
ZSM-5-L-meso-CB	554	273	281
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	617	329	288

Кривые термодесорбции NH_3 и проведенные расчеты количества аммиака показали, что синтезированные крупнокристаллические цеолиты с мезопористой системой имеют пониженное содержание сильных кислотных центров, как БКЦ так и ЛКЦ, что выражается в уменьшении общего количества десорбированного аммиака. Видно, что образец цеолита ZSM-5-комм. обладает наибольшей кислотностью (расчетное

количество сильных центров согласно ТПД NH_3 составляет 526 мкмоль/г). Количество сильных кислотных центров в синтезированных цеолитах варьируется от 235 до 397 мкмоль/г. При этом количество слабых кислотных центров сопоставимо с образцом коммерческого цеолита ZSM-5-комм. (269 - 279 мкмоль/г).

Установлено, что цеолиты с мезопористой системой имеют меньшее число как слабых, так и сильных кислотных центров по сравнению с катализатором на основе коммерческого цеолита. Внесение молибдена в цеолитный носитель вызывает увеличение общего числа кислотных центров вследствие увеличения количества как слабых, так и сильных кислотных центров. Так, для Mo/ZSM-5-комм. расчетное количество всех кислотных центров составляет 1040 мкмоль/г (количество сильных кислотных центров – 517 мкмоль/г), а для образца Mo/ZSM-5-L-meso-CB количество всех кислотных центров составляет 617 мкмоль/г (количество сильных кислотных центров – 288 мкмоль/г).

По-видимому, образование системы мезопор облегчает миграцию ионов молибдена в каналы цеолита и увеличивает степень замещения гидроксильных групп ионами молибдена. Чтобы получить представление о состоянии молибдена в катализаторах, можно проанализировать данные РФЭ-спектроскопии. Методом РФЭ-спектроскопии была определена энергия связи Mo $3d_{5/2}$ фотоэлектронных линий и атомное отношение Mo(3d)/Si 2p на поверхности катализаторов с мезопористой системой по сравнению с катализатором на основе микропористого крупнокристаллического цеолита ZSM-5-L и коммерческого ZSM-5-комм. Данные по энергии связи и атомному отношению Mo(3d)/Si представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Энергии связи и атомные отношения для катализаторов Mo/ZSM-5-L, Mo/ZSM-5-meso-P123, Mo/ZSM-5-meso-CMC и Mo/ZSM-5-meso-CB в сравнении с Mo/ZSM-5-комм. по данным РФЭ-спектроскопии

Наименование катализатора	Энергия связи, эВ Mo $3d_{5/2}$	Атомное отношение Mo(3d)/Si
Mo/ZSM-5-комм.	232,5	0,958
Mo/ZSM-5-L	232,5	0,719
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	232,5	0,688
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	232,5	0,629
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	232,6	0,592

Метод РФЭ-спектроскопии является поверхностно чувствительным методом, что позволяет его использовать для анализа наноразмерных слоев. Используемое в РФЭС рентгеновское излучение проникает вглубь образца на расстояние от 1 до 10 мкм, однако толщина образца, с которой поступает информация, или эффективная глубина анализа определяется средней длиной неупругого рассеяния электронов в твердом теле и составляет 1 – 5 нм. Поэтому метод РФЭС можно использовать для анализа

наноразмерных слоев, в частности, для определения соотношения атомов исследуемого вещества (молибдена) по отношению к кремнию на поверхности образца катализатора.

Энергия связи Mo $3d_{5/2}$ электронов на поверхности катализаторов (232,5 – 232,6 эВ) показывает, что Mo в них находится в электронном состоянии $6+$. Известно, что форма пиков, которыми аппроксимируется экспериментальная линия при обработке спектров РФЭС, имеет Гауссовый профиль. При разложении спектра на компоненты указывали положение максимумов и их точного расположения, при этом основным критерием успешного разложения спектров на компоненты является совпадение формы линии теоретических гауссианов с экспериментальной кривой спектра. Незначительное расхождение значений энергий связи Mo $3d_{5/2}$ в 0,1 эВ может указывать на погрешности при аппроксимации экспериментальных линий спектров.

С помощью РФЭС-спектроскопии установлено уменьшение атомного отношения Mo(3d)/Si от 0,719 до 0,592 в ряду Mo/ZSM-5-L > Mo/ZSM-5-L-meso-P123 > Mo/ZSM-5-L-meso-CMC > Mo/ZSM-5-L-meso-CB. В случае коммерческого носителя соотношение Mo(3d)/Si составило 0,958, что указывает на большую локализацию молибдена на внешней поверхности катализатора в связи с невысоким объемом мезопор. Наличие мезопористой структуры способствует лучшему распределению молибдена в каналах и порах крупнокристаллического мезопористого цеолитного катализатора.

Итак, наименьшее число сильных кислотных центров имеют образцы катализаторов с мезопористой системой, созданной при введение твердых темплатов на стадии кристаллизации. Причем эти же образцы имеют и меньшее общее количество кислотных центров. Полученные результаты также согласуются и с данными ИК-спектроскопии диффузного отражения, согласно которым было установлено меньшее число БКЦ в цеолитах, имеющих мезопористую систему, и незначительное либо увеличение, либо уменьшение ЛКЦ в зависимости от способа создания мезопористости. Также, методом ИК-спектроскопии было показано наличие мезопористой структуры катализаторов на основе крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой по характерным полосам физической десорбции ацетонитрила при 2273 см^{-1} , отсутствующим у катализатора на основе микропористого цеолита. Мезопористая структура цеолита облегчает миграцию молибдена в каналы и микропоры в ходе приготовления катализатора, что увеличивает число центров Брэнстеда, доступных для взаимодействия с молибденом.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Установлено, что морфология кристаллов влияет на кислотность цеолитных носителей. В случае мелкокристаллического цеолита средний диаметр кристаллитов составляет около 100-150 нм. В случае крупнокристаллического образца средний размер кристаллов цеолита может достигать, в среднем, до 1,8 мкм (в случае ZSM-5-L-meso-CMC). При увеличении размера кристаллов ZSM-5 общая кислотность крупнокристаллического цеолита ниже по сравнению с кислотностью мелкокристаллического образца, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

2) В случае молибденсодержащего катализатора, приготовленного на основе мелкокристаллического ZSM-5-S, установлено образование молибдатов алюминия, что подтверждено результатами ЯМР-спектроскопии: наличие полосы при ~15 ppm в спектре Mo/ZSM-5-S характеризует октаэдрический алюминий в составе молибдата алюминия $Al_2(MoO_4)_3$, образовавшегося при взаимодействии внеклеточного алюминия с молибденом. В случае образца на основе крупнокристаллического цеолитного носителя Mo/ZSM-5-L, обладающего меньшей кислотностью внешней поверхности, формирование молибдатов алюминия не зарегистрировано.

3) Методом РФЭ-спектроскопии установлено уменьшение атомного отношения Mo(3d)/Si от 0,719 до 0,592 в ряду Mo/ZSM-5-L > Mo/ZSM-5-L-meso-P123 > Mo/ZSM-5-L-meso-CMC > Mo/ZSM-5-L-meso-CB. Следовательно, наличие мезопористой структуры способствует лучшему распределению молибдена в каналах и порах крупнокристаллического мезопористого цеолитного катализатора, а БКЦ, расположенные в микропорах становятся более доступными.

3.5 Каталитические свойства синтезированных металл-цеолитных катализаторов в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды

Все образцы синтезированных металл-цеолитных катализаторов были испытаны в реакции селективного превращения метана в ароматические углеводороды. Для этого был использован реактор со стационарным слоем катализатора. Конверсию осуществляли в неокислительных условиях при атмосферном давлении и 700°C. Состав продуктов анализировали методом газовой хроматографии.

В данном разделе приведены результаты серии каталитических испытаний молибденсодержащих катализаторов на основе микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов и на основе крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой. В качестве сравнения был использован катализатор Mo/ZSM-5-комм., приготовленный на основе коммерческого цеолита.

3.5.1 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе микропористых цеолитов типа MFI с различным размером кристаллов

На рисунке 3.34 приведен график изменения конверсии метана в зависимости от времени работы катализаторов, приготовленных на основе синтезированных цеолитов с различным размером кристаллов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M, ZSM-5-L и ZSM-5-L2.

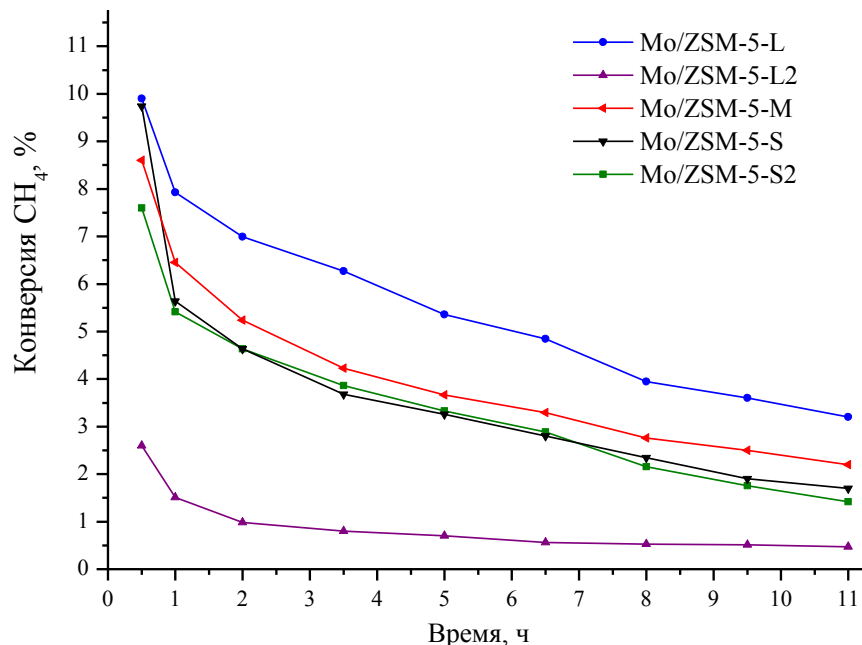


Рисунок 3.34 – Изменение конверсии метана в зависимости от времени работы катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M, ZSM-5-L и ZSM-5-L2 (700°C, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/Г_{кат}·ч)

На графике видно, что образец Mo/ZSM-5-L превосходит образец молибденсодержащего катализатора на основе мелкокристаллических цеолитов Mo/ZSM-5-S, Mo/ZSM-5-S2 и Mo/ZSM-5-M по конверсии метана. Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L после 1 ч работы составила 7,9%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-M (6,5%) и Mo/ZSM-5-S (5,6%). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L2 низкая и после 1 ч работы не превышает 1,5%. Это связано с низкой кристаллическостью синтезированного цеолита (см. данные РФА). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-S2 сопоставима с Mo/ZSM-5-S.

Наибольший выход ароматических углеводородов в процессе селективного превращения метана достигнут на катализаторе, синтезированном на основе крупнокристаллического цеолитного носителя Mo/ZSM-5-L (рисунок 3.35).

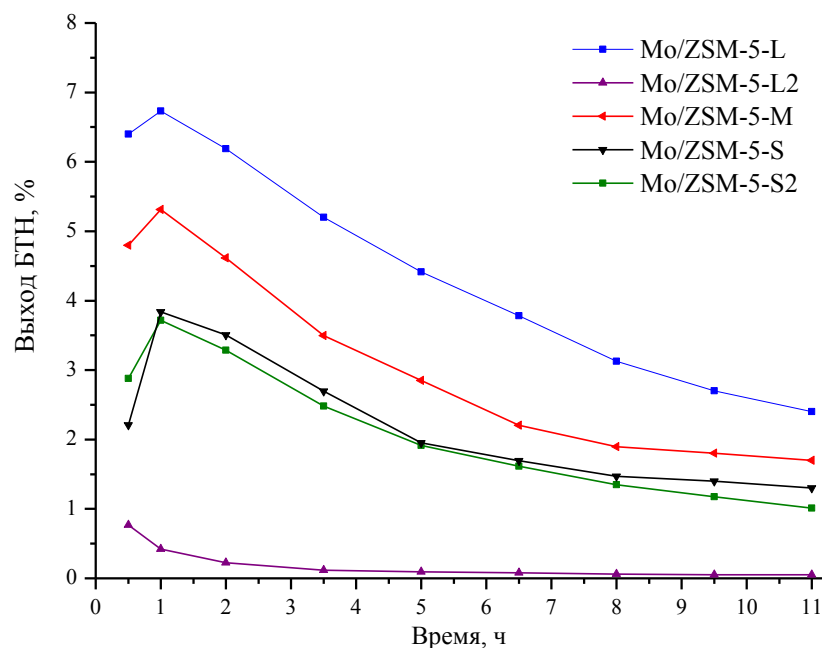


Рисунок 3.35 – Влияние продолжительности реакции на выход ароматических углеводородов (бензола, толуола и нафталина – фракция БТН) катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M, ZSM-5-L и ZSM-5-L2 (условия реакции – см. рисунок 3.33)

В таблице 3.11 представлены данные каталитических испытаний для образцов катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC и ZSM-5-L-meso-CB в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

Таблица 3.11 – Показатели конверсии метана в ароматические углеводороды для катализаторов, приготовленных на основе цеолитов ZSM-5-S, ZSM-5-S2, ZSM-5-M, ZSM-5-L и ZSM-5-L2 (700°C, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/Г_{кат}·ч, 1 ч)

Наименование образца катализатора	K(CH ₄), %	B(C ₆ -C ₁₀), %	S(C ₆ -C ₁₀), %
Mo/ZSM-5-S	5,6	3,8	68
Mo/ZSM-5-S2	5,4	3,7	69
Mo/ZSM-5-M	6,5	5,3	82
Mo/ZSM-5-L	7,9	6,7	85
Mo/ZSM-5-L2	1,5	0,4	27

Максимальный выход БТН B(C₆-C₁₀) на Mo/ZSM-5-L (6,7%) заметно выше выхода БТН на Mo/ZSM-5-M (5,3%) и Mo/ZSM-5-S (3,9%) в начальный момент реакции. В ходе каталитического испытания выход ароматических углеводородов плавно снижается и после 11 ч работы на Mo/ZSM-5-L составляет 2,4%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-M (1,7%) и Mo/ZSM-5-S (1,3%). Выход БТН на катализаторе Mo/ZSM-5-L2 ничтожно мал, а выход на катализаторе Mo/ZSM-5-S2 сопоставим с Mo/ZSM-5-S.

Таким образом, увеличение размера кристалла ZSM-5 способствует незначительному снижению площади внешней поверхности и снижению кислотности внешней поверхности носителей. Формирование молибдатов алюминия в случае

мелкокристаллического молибден-цеолитного катализатора приводит к более быстрому снижению показателей конверсии метана и выхода ароматических углеводородов в реакции ароматизации метана по сравнению с катализатором, приготовленным на основе крупнокристаллического ZSM-5-L.

3.5.2 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа MFI с мезопористой системой

На рисунке 3.36 показаны графики изменения конверсии метана в зависимости от времени работы катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB и ZSM-5-L в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

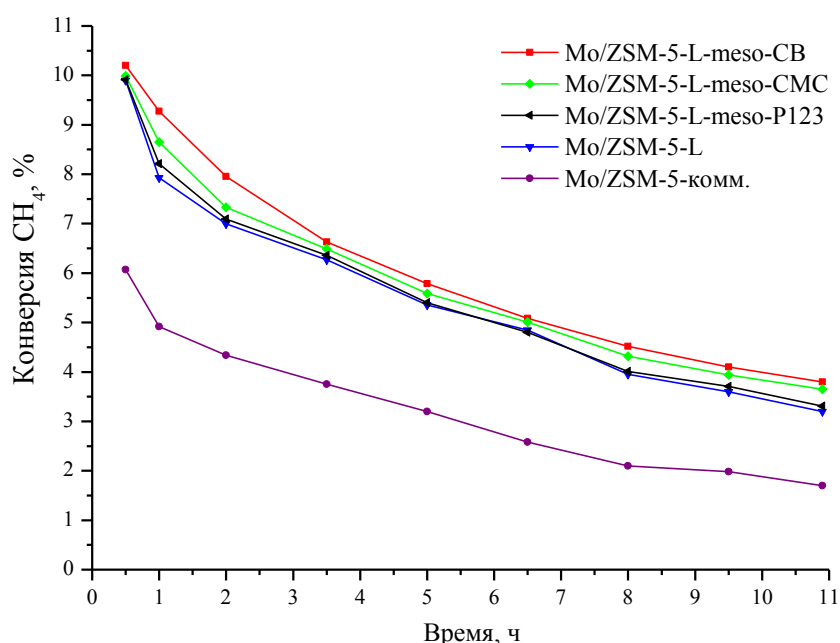


Рисунок 3.36 – Изменение конверсии метана в зависимости от времени работы катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных твердых темплатов, в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм. (700°C, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/г_{кат}·ч)

В случае мезопористых образцов наибольшее увеличение конверсии метана показал катализатор на основе мезопористого цеолита, синтезированного с использованием нанопорошка углерода Mo/ZSM-5-L-meso-CB (9,3% после 1 ч работы). При использовании полимера Pluronic P123, ввиду меньшего объема мезопор по сравнению с другими мезопористыми образцами, активность катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-P123 составила 8,2% после 1 ч работы, что примерно соответствует показателю конверсии на катализаторе Mo/ZSM-5-L (8,0%). Наименьшая конверсия метана после 1 ч

работы характерна для катализатора на основе коммерческого цеолита Mo/ZSM-5-комм. (4,9%) (рисунок 3.36).

На рисунке 3.37 представлены графики изменения выхода ароматических углеводородов в зависимости от времени работы катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB и ZSM-5-L в сравнении с катализатором, приготовленным на основе коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

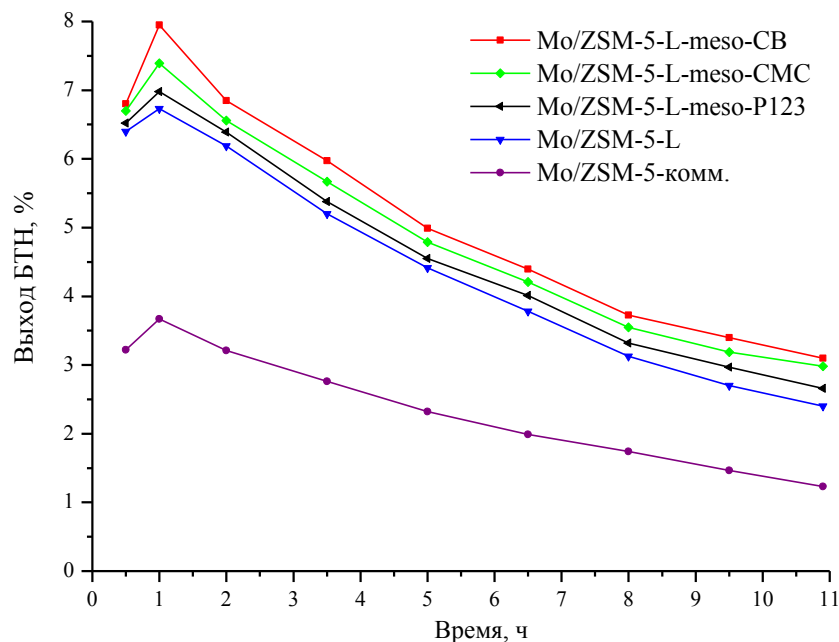


Рисунок 3.37 – Влияние продолжительности реакции на выход БТН на катализаторах на основе крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой, синтезированных с добавлением различных твердых темплатов, в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм. (условия реакции – см. рисунок 3.36)

В таблице 3.12 представлены данные каталитических испытаний для образцов катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC и ZSM-5-L-meso-CB, в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе крупнокристаллического микропористого и коммерческого цеолита ZSM-5-комм.

Таблица 3.12 – Показатели конверсии метана в ароматические углеводороды для синтезированных образцов катализаторов (700 °С, 1 атм, 1500 мл(CH₄)/Г_{кат}·ч, 1 ч)

Наименование образца катализатора	K(CH ₄), %	B(C ₆ -C ₁₀), %	S(C ₆ -C ₁₀), %	η^* , отн. ед.
Mo/ZSM-5-комм.	4,9	3,7	75	0,53
Mo/ZSM-5-L	7,9	6,7	85	0,85
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	8,2	7,0	85	0,89
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	8,7	7,4	85	0,93
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	9,3	7,9	85	1,00

* η – относительный показатель каталитической активности (отношение конверсии образца к максимальному значению конверсии для Mo/ZSM-5-L-meso-CB)

Максимальный выход ароматических углеводородов $B(C_6-C_{10})$ среди микропористых катализаторов зарегистрирован на Mo/ZSM-5-L (6,7%), это заметно выше выхода БТН на Mo/ZSM-5-M (5,3%) и Mo/ZSM-5-S (3,8%). В случае катализатора, приготовленного на основе коммерческого ZSM-5-комм., выход БТН не превышает 3,7%, что примерно сопоставимо с мелкокристаллическим катализатором Mo/ZSM-5-S.

Наибольший выход ароматических углеводородов достигнут на катализаторе, синтезированном на основе крупнокристаллического цеолитного носителя, полученного с использованием нанопорошка углерода в качестве вторичного темплата. Выход ароматических соединений на Mo/ZSM-5-L-meso-CB составил 7,9%, что на 15% выше, чем на Mo/ZSM-5-L. На образце Mo/ZSM-5-L-meso-P123 выход ароматических углеводородов меньше (7,0%) за счет меньшего объема мезопор в сравнении с другими мезопористыми образцами. Селективность образования ароматических углеводородов $S(C_6-C_{10})$ на всех крупнокристаллических катализаторах находится на уровне 85%.

Наибольшие значения относительного показателя каталитической активности ($\eta > 0,89$) получено для образцов катализаторов, приготовленных на основе крупнокристаллических цеолитов с мезопористой системой (таблица 3.9). Видно, что в случае микропористого мелкокристаллического образца данный показатель составляет 0,85, а в случае коммерческого цеолита – не превышает 0,53.

3.5.3 Каталитические испытания молибденсодержащих катализаторов на основе цеолитов типа MFI с мезопористой системой в чередующихся циклах синтеза-регенерации

Для определения оптимальных условий регенерации катализатора были проведены эксперименты в реакторе с неподвижным каталитическим слоем после проведения испытаний на свежеприготовленном образце катализатора. В качестве регенерирующего агента использовали водород, а температура обработки составила 800, 850 и 900°C ($W_{H_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}$). Продолжительность регенерации – 3 ч.

На рисунке 3.38 представлен график изменения конверсии метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-CB в зависимости от условий проведения регенерации.

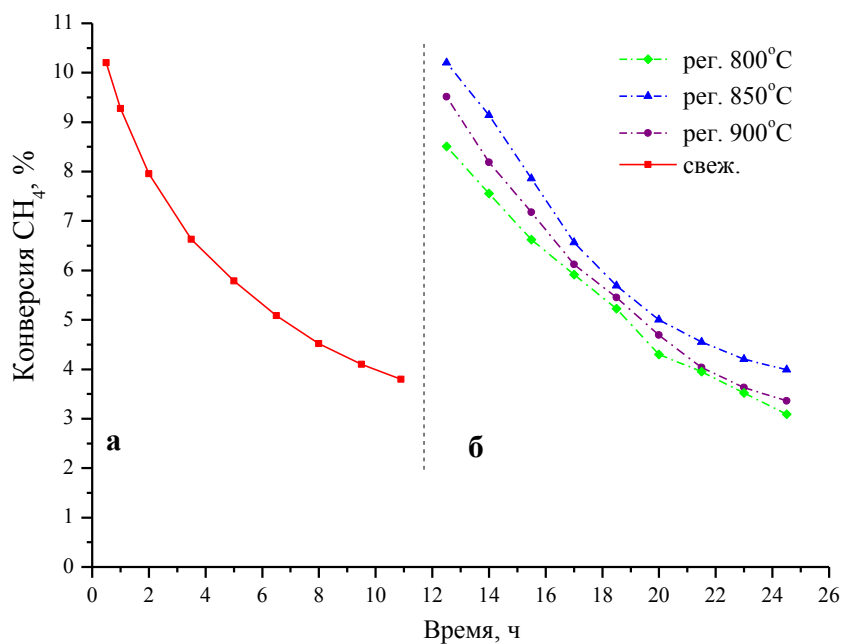


Рисунок 3.38 – Изменение конверсии метана в зависимости от времени работы свежеприготовленного (а) катализатора на основе крупнокристаллического мезопористого цеолита Mo/ZSM-5-L-meso-CB и после проведения регенерации в различных условиях (б)

Из представленного графика видно, что регенерация при 850 °C обеспечивает наилучшее восстановление первоначальной активности отработанного катализатора.

На рисунке 3.39 представлен график изменения выхода ароматических углеводородов на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-CB в зависимости от условий проведения регенерации.

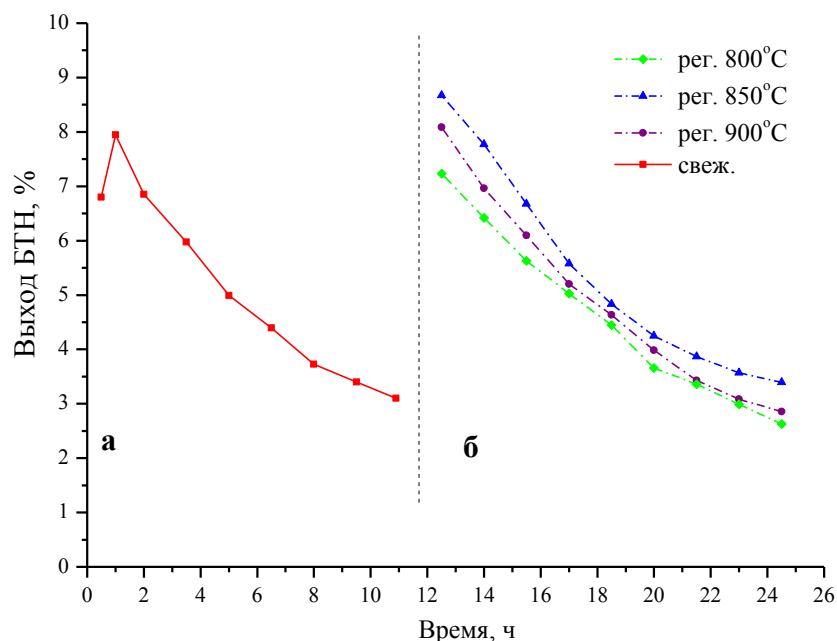


Рисунок 3.39 – Изменение выхода ароматических углеводородов в зависимости от времени работы свежеприготовленного (а) катализатора на основе крупнокристаллического мезопористого цеолита Mo/ZSM-5-L-meso-CB и после проведения регенерации в различных условиях (б)

Видно, что обработка в токе водорода способствует восстановлению первоначальных значений выхода ароматических углеводородов. Причем наиболее

оптимальной температурой регенерации является 850°C . По-видимому, температура регенерации ниже 850°C оказывается недостаточной для активации активных центров молибдена и восстановлению первоначальной их дисперсности. Обработка катализатора выше 850°C нерациональна, поскольку существует потенциальная склонность цеолитной структуры к разрушению.

Анализ данных каталитических испытаний данного эксперимента позволяет сделать вывод, что в первые 3 часа работы конверсия метана находится на уровне 8,0 – 10,0%, а выход БТН – около 7,5 – 9,0%. Соответственно, представляется логичным оценить способность разработанного катализатора сохранять первоначальную активность в ходе длительных циклов синтеза-регенерации. С целью определения стабильности разработанного молибден-цеолитного катализатора на основе крупнокристаллического цеолита с мезопористой системой были проведены каталитические испытания с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации.

Для этого было использовано два реактора с неподвижным каталитическим слоем. Когда в одном реакторе проводился каталитический эксперимент (в течение 3 ч), другой реактор находился на стадии регенерации. После завершения регенерации во втором реакторе включали подачу метансодержащего газа и проводили эксперимент на регенерированном катализаторе, а катализатор, загруженный в первый реактор, вновь регенерировали (в течение 3 ч). Процесс регенерации катализатора осуществляли в токе водородсодержащего газа при 850°C ($W_{\text{H}_2} = 2000 \text{ ч}^{-1}$). Общая продолжительность каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации составила 100 ч.

На рисунке 3.40 приведен график изменения конверсии метана катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB в течение 100 ч эксперимента. По шкале времени отложено фактическое время работы катализатора без учета цикла высокотемпературной обработки катализатора в токе водорода. Представленные значения конверсии являются усредненными значениями конверсии, полученными при проведении испытаний в двух параллельно работающих реакторах.

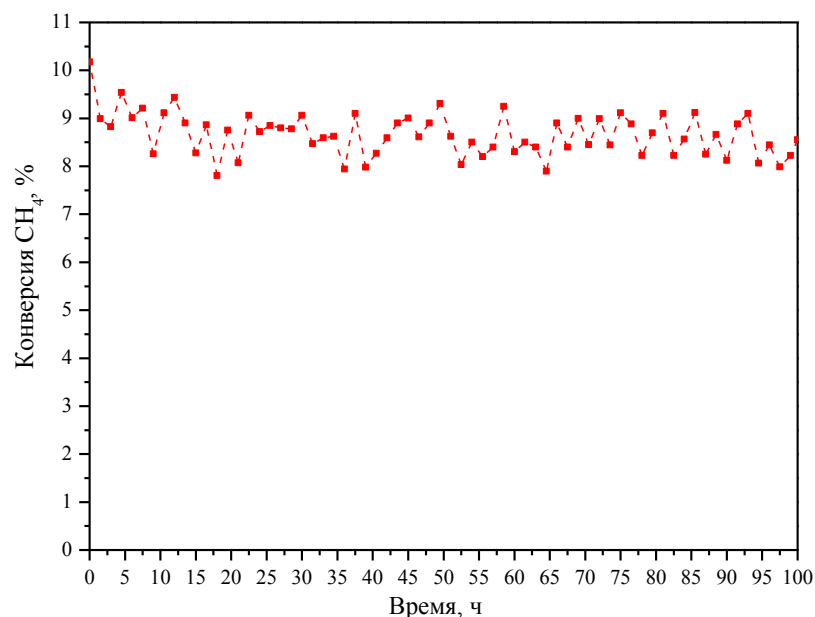


Рисунок 3.40 – Изменение конверсии метана во времени, полученное при испытании молибден-цеолитного катализатора с мезопористой системой Mo/ZSM-5-L-meso-CB в чередующихся циклах синтеза-регенерации (3 ч/3 ч)

В результате проведенных испытаний катализаторов было установлено, что конверсия метана на изученных образцах на протяжении эксперимента варьируется от ~9,3% в начале каждого нового цикла до ~8,5% к 3 ч цикла. Из приведенного графика видно, что конверсия метана на рассматриваемом катализаторе за изученный 100 ч период работы (33 цикла эксперимента/регенерации) не уменьшается и находится на уровне 8,9%. Это свидетельствует о высокой стабильности работы катализатора с мезопористой системой и благоприятном воздействии на работу катализаторов сочетания циклов синтеза и регенерации в токе водорода при 850°С перед запуском на новый цикл.

На рисунке 3.41 приведен график изменения выхода ароматических углеводородов на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-CB в течение 100 ч эксперимента.

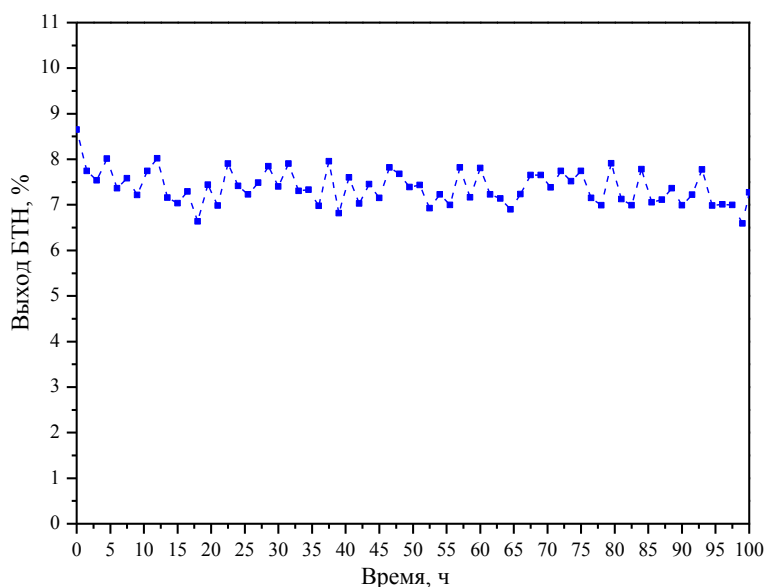


Рисунок 3.41 – Изменение выхода ароматических углеводородов во времени, полученное при испытании молибден-цеолитного катализатора с мезопористой системой Mo/ZSM-5-L-meso-CB в чередующихся циклах синтеза-регенерации (3 ч/3 ч)

Видно, что выход ароматических углеводородов, полученный при испытании молибден-цеолитного катализатора с мезопористой системой Mo/ZSM-5-L-meso-CB в чередующихся циклах синтеза-регенерации (3 ч/3 ч), составляет около 7,9% в начале каждого нового цикла до ~7,2% к 3 ч цикла. Представленные на графике значения выхода БТН являются усредненными значениями, полученными при проведении испытаний в двух параллельно работающих реакторах. Так же как и в случае с графиком изменения конверсии, по шкале времени отложено фактическое время работы катализатора без учета цикла высокотемпературной обработки катализатора в токе водорода. Средняя селективность в отношении ароматических углеводородов по итогам проведенного эксперимента составила 84,6%.

По итогам испытаний разработанного катализатора на основе крупнокристаллического цеолита типа MFI с мезопористой системой было показано, что он обладает высокой стабильностью работы в условиях каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов «синтеза-регенерации». Средняя конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-CB составила 8,9% при выходе ароматических углеводородов 7,6%. Данные показатели остаются стабильными на протяжении 100 ч испытаний с сохранением селективности в отношении ароматических углеводородов на уровне 85%.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Образец катализатора на основе мелкокристаллического цеолита показал менее высокие значения конверсии метана и выхода БТН по сравнению с катализатором на основе крупнокристаллического цеолита. Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L составила 7,9%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-M (6,5%) и Mo/ZSM-5-S (5,6%). Конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L2 не превысила 1,5%, что связано с низкой кристаллическостью синтезированного цеолита. Максимальный выход ароматических углеводородов В(C₆-C₁₀) среди мезопористых катализаторов зарегистрирован на Mo/ZSM-5-L (6,7%), это заметно выше выхода БТН на Mo/ZSM-5-M (5,3%) и Mo/ZSM-5-S (3,8%). Формирование молибдатов алюминия при приготовлении катализатора и высокая кислотность внешней поверхности в случае мелкокристаллических цеолитов являются

причинами более низких показателей конверсии метана и выхода ароматических углеводородов в сравнении с крупнокристаллическими цеолитами.

2) Создание вторичной мезопористости в структуре цеолита ZSM-5 способствует лучшему распределению молибдена в объеме пор катализатора. Повышение эффективности диффузии продуктов реакции из порового пространства катализатора позволяет повысить конверсию метана, выход и селективность образования ароматических углеводородов. Наибольшее увеличение конверсии метана показал катализатор на основе мезопористого цеолита, синтезированного с использованием нанопорошка углерода Mo/ZSM-5-L-meso-CB (9,3%) вследствие большего объема мезопор. При использовании полимера Pluronic P123, ввиду меньшего объема мезопор по сравнению с другими мезопористыми образцами, активность катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-P123 составила 8,2%, что примерно соответствует показателю конверсии на катализаторе Mo/ZSM-5-L (8,0%). Выход ароматических соединений на Mo/ZSM-5-L-meso-CB составил 7,9%, что выше, чем на Mo/ZSM-5-L. На образце Mo/ZSM-5-L-meso-P123 выход ароматических углеводородов меньше (7,0%) в связи с меньшим объемом мезопор и кристалличностью 85% по сравнению с другими образцами.

3) Показано, что разработанный катализатор на основе крупнокристаллического цеолита типа MFI с мезопористой системой, обладает высокой стабильностью работы в условиях каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов «синтеза-регенерации». Средняя конверсия метана на катализаторе Mo/ZSM-5-L-meso-CB составила 8,9% при выходе ароматических углеводородов 7,6%. Данные показатели остаются стабильными на протяжении 100 ч испытаний.

3.6 Физико-химическая характеристика образцов металл-цеолитных катализаторов после проведения каталитических испытаний

Методами термопрограммированного окисления, ТГА-ДСК и ИК-спектроскопии НПВО проведено исследование углеродистых отложений на образцах отработанных катализаторов на основе синтезированных цеолитных носителей.

Спектры термопрограммированного окисления отработанных катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB и ZSM-5-L (Б) в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе цеолитов с различным размером кристаллов и коммерческого цеолита ZSM-5-комм. (А), приведены на рисунке 3.40.

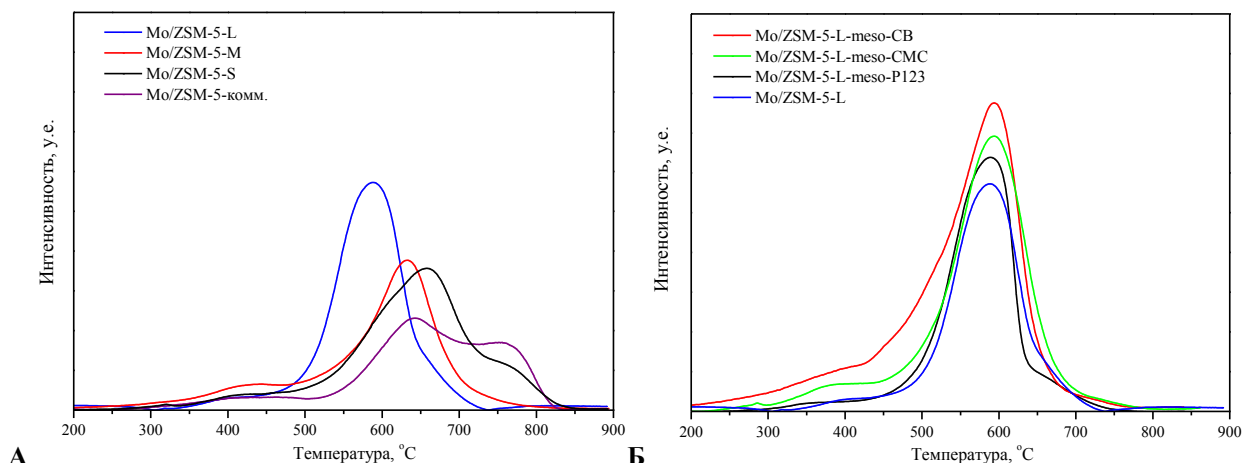


Рисунок 3.40 – Спектры ТПО для образцов отработанных катализаторов на основе цеолитов с различным размером кристаллов (А) и крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных твердых темплатов (Б)

Полученные кривые ТПО имеют три типа углеродистых отложений с низкой (350-420°C), средней (575-675°C) и высокой (700-800°C) температурами окисления. Согласно интерпретации спектров ТПО, предложенной в работе Н. Liu, углеродистые отложения с наиболее низкой температурой выгорания локализованы на поверхности карбидов молибдена. Второй пик на кривой ТПО характеризует окисление графитированного углерода, связанного с БКЦ. Третий, высокотемпературный, пик соответствует окислению плотных отложений массивного углерода [170].

Интенсивность низкотемпературного пика на спектрах ТПО образцов катализаторов Mo/ZSM-5-S, Mo/ZSM-5-M, Mo/ZSM-5-L и Mo/ZSM-5-комм. сопоставима, что указывает на примерно равное количество кислорода, потребленного на окисление карбидов молибдена (рисунок 3.40 (А)). Интенсивность среднетемпературного пика на спектре ТПО катализатора на основе крупнокристаллического цеолита Mo/ZSM-5-L выше. Увеличение интенсивности для образца Mo/ZSM-5-L по сравнению с Mo/ZSM-5-S связано с большей долей промежуточных интермедиатов C_xH_y , локализованных на кислотных центрах катализаторов. Об этом свидетельствует большая площадь пика на спектре ТПО для образца отработанного катализатора Mo/ZSM-5-L. Однако при этом доля высокотемпературных коксовых отложений с соотношением $H/C < 0,8$ значительно меньше, что связано с меньшей кислотностью крупнокристаллического цеолитного носителя. Увеличение интенсивности высокотемпературного пика и смещение положения максимума плеча в высокотемпературную область для Mo/ZSM-5-S объясняется большей кислотностью и формированием молибдатов алюминия. В связи с этим селективность в отношении побочной реакции уплотнения поликонденсированных ароматических соединений повышается.

Для образцов катализаторов на основе мезопористых цеолитов характерно увеличение интенсивности низкотемпературного пика на спектрах ТПО, что указывает на увеличение доли карбидов молибдена при наличии мезопористости (рисунок 3.40 (Б)). Увеличение интенсивности среднетемпературного пика для образцов Mo/ZSM-5-L-meso-P123, Mo/ZSM-5-L-meso-CMC и Mo/ZSM-5-L-meso-CB по сравнению с Mo/ZSM-5-L связано с большей долей промежуточных интермедиатов C_xH_y , локализованных на кислотных центрах катализаторов, на окисление которых расходуется в 1,1 – 1,4 раза больше кислорода, по сравнению с Mo/ZSM-5-L. При этом доля высокотемпературных коксовых отложений с соотношением $H/C < 0,8$ значительно меньше по сравнению с микropористыми мелкокристаллическими образцами, что связано с низким количеством сильных кислотных центров и улучшенным транспортом продуктов ароматизации метана вследствие наличия мезопор. Мезопоры ингибируют протекание реакций уплотнения, за счет чего интенсивность высокотемпературного пика на кривых ТПО для мезопористых катализаторов заметно меньше.

Методом ТГА-ДСК определена потеря массы отработанных катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов ZSM-5-L-meso-P123, ZSM-5-L-meso-CMC, ZSM-5-L-meso-CB и ZSM-5-L, в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе цеолитов с различным размером кристаллов и коммерческого цеолита ZSM-5-комм., в интервале температур 300 - 800°C. В таблице 3.13 представлены полученные результаты определения количества углеродистых отложений.

Таблица 3.13 – Результаты определения потери массы отработанных катализаторов на основе крупнокристаллических мезопористых цеолитов, синтезированных с добавлением различных темплатов, в сравнении с катализаторами, приготовленными на основе цеолитов с различным размером кристаллов, и коммерческого цеолита ZSM-5-комм., методом ТГА-ДСК

Образец катализатора	Потеря массы при температуре, масс. %	
	300 - 650°C	650-800°C
Mo/ZSM-5-комм.	3,4	2,6
Mo/ZSM-5-S	4,2	1,4
Mo/ZSM-5-M	4,4	0,7
Mo/ZSM-5-L	5,1	0,5
Mo/ZSM-5-L-meso-P123	5,3	0,4
Mo/ZSM-5-L-meso-CMC	5,4	0,4
Mo/ZSM-5-L-meso-CB	5,6	0,3
Mo/ZSM-5-L-meso-CB (свежеприготовленный)	0,2	0,3

На примере катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB установлено, что потеря массы отработанных катализаторов в ходе ТГА-ДСК связана именно с окислением углеродистых отложений различной природы и локализации, поскольку потеря массы свежеприготовленного образца Mo/ZSM-5-L-meso-CB находится практически на нулевом уровне (0,2 – 0,3 масс. %), что свидетельствует о его высокой термической стабильности.

Из таблицы видно, что наименьшей потерей массы в области 650 - 800°C обладают образцы отработанных катализаторов, имеющих цеолитный носитель с мезопористой структурой (0,3 – 0,4 масс. %). В то же время эти катализаторы обладают большей потерей массы в интервале 300 - 650°C, что указывает на потерю массы в связи с окислением углерода в составе карбидов молибдена и большей доли промежуточных интермедиатов C_xH_y по сравнению с микропористым катализатором Mo/ZSM-5-L, а также образцов с меньшим размером кристаллов носителя. Наибольшей потерей массы в высокотемпературном интервале обладает образец катализатора на основе коммерческого цеолита Mo/ZSM-5-комм.

Снижение интенсивности коксообразования на крупнокристаллических мезопористых катализаторах также показано методом ИК-спектроскопии НПВО. Согласно Н. G. Karge, диапазон между 1300 и 1800 cm^{-1} подходит для исследования адсорбированных веществ на поверхности и приповерхностных областях катализаторов. С помощью ИК-спектроскопии группа Н.G. Karge изучала влияние температуры реакции на состав углеродистых отложений, формирующихся в процессе превращения этилена на H-MOR [171].

На рисунке 3.41 представлены ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения крупнокристаллических мезопористых катализаторов в диапазоне 1470-1710 cm^{-1} в сравнении с мелкокристаллическим микропористым катализатором Mo/ZSM-5-S после проведения каталитического испытания. На ИК-спектре катализатора Mo/ZSM-5-S обнаружены две наиболее выраженных полосы при 1587 и 1616 cm^{-1} . Кроме этих полос имеется небольшое плечо при 1545 cm^{-1} , характерные сопряженным C=C-связям в олефинах, а также колебаниям алкил-нафталиновых групп [171].

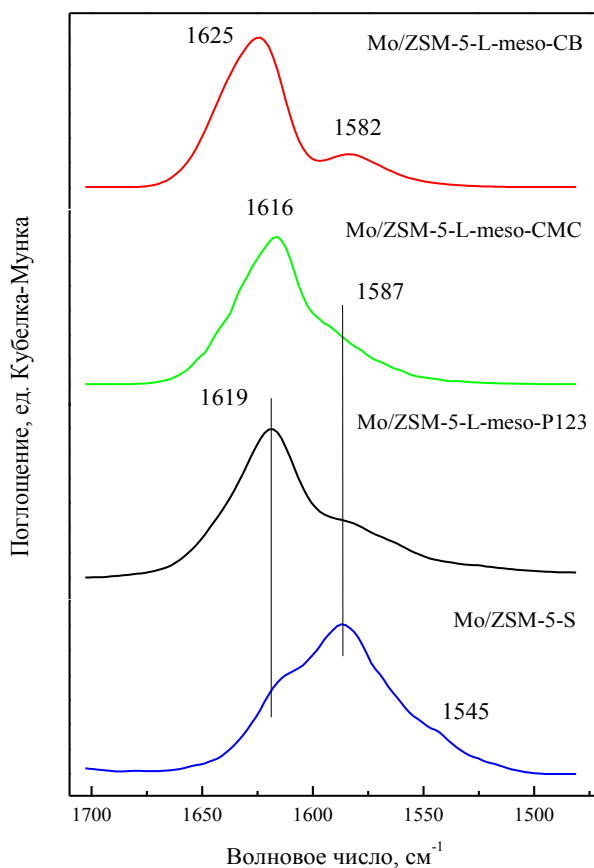


Рисунок 3.41 – ИК-спектры НПВО катализаторов в области углеродистых отложений после проведения каталитических испытаний Mo/ZSM-5-L-meso-P123, Mo/ZSM-5-L-meso-CMC и Mo/ZSM-5-L-meso-CB в сравнении с Mo/ZSM-5-S

Создание вторичной мезопористости путем введения вторичных темплатов способствует значительному снижению интенсивности формирования графитированных полициклических ароматических соединений на поверхности и в поровом пространстве катализаторов. Об этом свидетельствует менее выраженная интенсивность пиков на ИК-спектрах катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CMC, Mo/ZSM-5-L-meso-P123 и Mo/ZSM-5-L-meso-CB в области 1582-1587 см^{-1} . Ранее методом ТПО катализаторов было показано, что площадь высокотемпературной области на спектре ТПО катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB выше, чем для катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CMC и мелкокристаллического микропористого катализатора Mo/ZSM-5-S. Все изученные образцы имеют близкую интенсивность полосы при 1616-1625 см^{-1} , а максимум полосы для мезопористого катализатора Mo/ZSM-5-meso-CB смещается в более высоковолновую область, что связано с более высокой активностью работы катализатора Mo/ZSM-5-L-meso-CB и большим количеством образующихся ароматических соединений.

Наличие вторичной мезопористости в структуре катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CMC, Mo/ZSM-5-L-meso-P123 и Mo/ZSM-5-L-meso-CB облегчает массоперенос продуктов реакции из микропор в пространство реактора. В связи с этим уменьшается количество образующихся алкилароматических и полициклических ароматических соединений на

поверхности и в объеме катализатора. Это подтверждает значительное снижение интенсивности полосы на ИК-спектрах мезопористых катализаторов при 1582-1587 см^{-1} . Смещение полосы в менее высоковольтную область (с максимумом при 1582 см^{-1}) в сравнении с микропористым катализатором Mo/ZSM-5 (1587 см^{-1}) также связано с менее плотными отложениями кокса. На ИК-спектрах мезопористых катализаторов также отсутствует полоса при 1541 см^{-1} , имеющаяся на спектре Mo/ZSM-5-S, что также обусловлено улучшенным массопереносом образующихся ароматических углеводородов вследствие формирования вторичной мезопористости. Благодаря низкому количеству образующегося высокотемпературного кокса на мезопористых катализаторах активность работы и их стабильность повышаются, что повышает срок службы катализаторов.

* * *

Таким образом, полученные в данном разделе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1) Доля высокотемпературных коксовых отложений с соотношением $\text{H/C} < 0,8$ на крупнокристаллических цеолитах заметно ниже, что связано с его меньшей кислотностью. Увеличение интенсивности высокотемпературного пика и смещение положения максимума плеча в высокотемпературную область на спектрах ТПО для Mo/ZSM-5-S объясняется большей кислотностью и формированием молибдатов алюминия. В связи с этим селективность в отношении побочной реакции уплотнения поликонденсированных ароматических соединений повышается.

2) Наименьшей потерей массы в области 650 - 800°C обладают образцы отработанных катализаторов, имеющих цеолитный носитель с мезопористой структурой (0,3 – 0,4 масс. %). В то же время эти катализаторы обладают большей потерей массы в интервале 300 - 650°C, что указывает на потерю массы в связи с окислением углерода в составе карбидов молибдена и большей доли промежуточных интермедиатов C_xH_y по сравнению с микропористым катализатором Mo/ZSM-5-L, а также образцов на основе мелкокристаллических носителей.

2) Наличие вторичной мезопористости в структуре катализаторов Mo/ZSM-5-L-meso-CMC, Mo/ZSM-5-L-meso-P123 и Mo/ZSM-5-L-meso-CB облегчает массоперенос продуктов реакции из микропор в пространство реактора. В связи с этим уменьшается количество образующихся алкилароматических и полициклических ароматических соединений на поверхности и в объеме катализатора, и, как следствие, снижается доля плотных коксовых отложений в ходе катализа. Это способствует повышению активности катализаторов и повышает селективность процесса превращения метана в ароматические углеводороды.

Заключение

В результате выполнения исследований в рамках настоящей диссертационной работы были получены нижеследующие результаты:

1) Впервые проведено комплексное исследование селективного превращения метана в ароматические углеводороды на металл-цеолитных катализаторах с мезопористой системой. Создание вторичной мезопористой системы в структуре цеолитных носителей позволяет обеспечить высокую степень кристалличности без частичного разрушения решетки и морфологически однородный состав цеолитов.

2) Установлены закономерности кристаллизации цеолитов, позволяющие получать различные по размеру кристаллы. Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля в ходе синтеза цеолита ZSM-5 при использовании в качестве темплата триэтилентетрамина с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1250\text{H}_2\text{O}$ до $1\text{Al}_2\text{O}_3:650\text{H}_2\text{O}$ способствует увеличению среднего размера кристаллитов цеолита с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм. Снижение мольного соотношения воды в составе кристаллизационного геля при использовании в качестве темплата гидроксида тетрапропиламмония с $1\text{Al}_2\text{O}_3:1380\text{H}_2\text{O}$ до $1\text{Al}_2\text{O}_3:690\text{H}_2\text{O}$ способствует увеличению среднего размера кристаллитов цеолита с 0,10 – 0,15 мкм до 0,8-1,0 мкм.

3) Показано, что увеличение размера кристаллитов цеолита ZSM-5 с 0,10 – 0,15 мкм до 1,5 – 1,7 мкм способствует снижению его кислотности и препятствует формированию молибдатов алюминия в процессе приготовления катализатора. Увеличение размера кристаллов ZSM-5 позволяет улучшить показатели работы катализаторов ароматизации метана: конверсия метана возрастает с 5,6% до 7,9%, а выход ароматических углеводородов – с 3,8% до 6,7%. При этом интенсивность образования плотных коксовых отложений на крупнокристаллических катализаторах ниже, чем на мелкокристаллических.

4) Обнаружено, что в зависимости от природы вторичного темплата можно синтезировать цеолитные структуры с различным объемом мезопор, при этом форма и морфологические особенности кристаллов цеолитов напрямую влияют на их кислотность, и сохраняется высокая степень кристалличности. При использовании нанопорошка углерода и блок-сополимера Pluronic P123 в качестве мезотемплатов средний размер кристаллитов несколько меньше (1,50 – 1,70 мкм и 1,1 – 1,3 мкм, соответственно) по сравнению с использованием Na-KMЦ или без использования вторичных темплатов (в среднем, 1,80 мкм). Показано, что наибольший объем мезопор получен при использовании в качестве вторичного темплата нанопорошка углерода, объем мезопор увеличивается в

ряду темплатов: блок-сополимер Pluronic P123 < Na-КМЦ < Carbon Black с 0,03 до 0,07 см³/г.

5) Установлено, что создание мезопористой системы способствует снижению атомного отношения Mo/Si в ряду: без темплата > Pluronic P123 > Na-КМЦ > Carbon Black с 0,719 до 0,592. Наличие мезопористой структуры способствует лучшему распределению молибдена в каналах и порах крупнокристаллического мезопористого цеолитного катализатора, а БКЦ, расположенные в микропорах, становятся более доступными.

6) Показано, что наличие вторичной мезопористой структуры способствует повышению активности и селективности процесса превращения метана в ароматические углеводороды, а наибольшая конверсия метана (9,3%) и выход ароматических углеводородов (7,9%) достигаются на катализаторе, синтезированном с использованием нанопорошка углерода и обладающего большим объемом мезопор. Присутствие вторичной мезопористости в структуре молибден-цеолитных катализаторов снижает количество образующихся полициклических ароматических соединений на поверхности и в объеме, и при этом снижается доля плотных коксовых отложений.

7) Получен металл-цеолитный катализатор с мезопористой системой, обладающий высокой стабильностью работы в условиях каталитического эксперимента с использованием чередующихся циклов синтеза-регенерации в токе водорода. Средняя конверсия метана (8,9%) при среднем выходе ароматических углеводородов (7,6%) остаются стабильными на протяжении 100 ч испытаний.

Благодарности

Выражаю глубокую благодарность своему научному руководителю кандидату химических наук Михайлову Михаилу Николаевичу за предоставленную интересную тему диссертации, всемерную помощь и всестороннюю поддержку по ходу выполнения работы, за создание благоприятных условий для самостоятельного научного творчества.

Особую благодарность выражаю своим коллегам – сотрудникам лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 ИОХ имени Н. Д. Зелинского РАН: заведующему лабораторией, профессору Кустову Леониду Модестовичу за ценные советы, предложения, рекомендации и поддержку по ходу выполнения работы, доктора химических наук Мишина Игоря Владимировича за предложения и советы по проводимым исследованиям в области синтеза цеолитов, а также за изучение образцов цеолитных носителей методом рентгенофазового анализа. Отдельную благодарность выражаю старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Ткаченко Ольге Петровне за помощь в интерпретации данных ИК-спектроскопии DRIFTS.

Благодарю старшего научного сотрудника МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидата химических наук Егорова Александра Владимировича за помощь и содействие в проведении испытаний образцов цеолитов методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа и расшифровке полученных результатов.

Выражаю искреннюю признательность своим коллегам Мамонову Николаю Александровичу, Протасову Олегу Николаевичу, кандидату технических наук Григорьеву Дмитрию Александровичу и кандидату химических наук Бедриной Ирине Михайловне за многие годы совместной плодотворной работы, за важные указания и практические рекомендации, и за все результаты, достигнутые общими стараниями и усилиями.

Список сокращений и условных обозначений

ААС	– атомно-абсорбционная спектроскопия
БКЦ	– Бренстедовские кислотные центры
БТН	– бензол-толуол-нафталиновая фракция
Выход БТН	– суммарный выход бензола, толуола и нафталина
ГМС	– гексагональный мезопористый силикалит
ИК-спектроскопия	– инфракрасная спектроскопия
ИК НПВО	– Инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения
КМЦ	– карбоксиметилцеллюлоза
ЛКЦ	– Льюисовские кислотные центры
МСМ	– мезоструктурные материалы
НИР	– научно-исследовательская работа
ПАВ	– поверхностно-активное вещество
ПГГ	– пористые глинистые гетероструктуры
ПНГ	– попутный нефтяной газ
ПЭГ-ППГ-ПЭГ	– полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль Pluronic P123
РФЭС	– рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТГА-ДСК	– термогравиметрический анализ в сочетании с дифференциально сканирующей калориметрией
ТПД NH ₃	– термопрограммированная десорбция аммиака
ТМС	- тетраметилсилоксан
ТПО	– термопрограммированное окисление
ТФС	– твердофазный синтез
ТЭОС	– тетраэтилортосиликат
ТЭТА	– триэтилентетрамин
УСМ	– уложенный «слоями» мезопористый материал
ФК	– флоу-контроллер
ЯМР	– ядерный магнитный резонанс
Na-КМЦ	– натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы
ТРА	– тетрапропиламмоний (в контексте о катионе)
ТРАОН	– гидроксид тетрапропиламмония
EDX	– энергодисперсионный рентгеновский микроанализ
MFI	– структурный тип цеолита, к которому относится ZSM-5

MSU – (Michigan State University) – серия мезопористых молекулярных сит

KIT – (Korea Advanced Institute of Science and Technology) – серия мезопористых силикатных материалов

ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil – 5 (структура цеолита)

Выход (C₆-C₁₀) – выход ароматических углеводородов (выражен в %)

K(CH₄) – конверсия метана (выражена в %)

N – кислотность образца (выражена в *мкмоль* NH₃/г)

p_{CH₄} – парциальное давление метана (выражен в *атм*)

S(C₆-C₁₀) – селективность образования ароматических углеводородов

W_{CH₄} – объемная скорость метана (выражена в *мл/(г_{кат}·ч)*)

W_{H₂} – объемная скорость водорода (ч⁻¹)

η – относительный показатель каталитической активности (отношение конверсии образца к максимальному значению конверсии для Mo/ZSM-5-L-meso-CB)

Список литературы

1. Пат. RU 2585289, С1. Катализатор ароматизации метана, способ его получения и способ конверсии метана с получением ароматических углеводородов/ Михайлов М.Н., Михайлов С.А., Григорьев Д.А., Михайлова М.В., Мамонов Н.А.; заявитель и патентообладатель ПАО «НК «Роснефть». - № PCT/RU2015/123561A; заявл. 18.06.2015; опубл. 27.05.2016.
2. Choudhary T.V., Aksoylu E., Goodman D.W. Nonoxidative activation of methane // *Catal. Rev.* – 2003. – V. 45, № 1. – P. 151–203.
3. Sousa-Aguiar E.F., Appel L.G., Mota C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future // *Catal. Today.* – 2005. – V. 101, №1. – P. 3–7.
4. Han S., Martenak D.J., Palermo R.E., Pearson J. A., Walsh D.E. The direct partial oxidation of methane to liquid hydrocarbons over HZSM-5 zeolite catalyst // *J. Catal.* – 1992. – V. 136. – P. 578–583.
5. 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. – V. 157. – P. 190–200.
6. Solymosi F., Cserenyi A., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of Methane over Supported and Unsupported Mo-Based Catalysts // *J. Catal.* – 1997. – V. 165, № 2. – P. 150–161.
7. Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qui J., Wang N. Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on MoHZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR // *J. Mol. Catal.* – 1997. – V. 120, № 1–3. – P. 257–265.
8. Weskhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites: II. Catalyst characterization by X-Ray photoelectron spectroscopy // *J. Catal.* – 1998. – V. 175, № 2. – P. 347–351.
9. Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts // *Catal. Lett.* – 1994. – V. 30, № 1–4. – P. 135–149.
10. Васина Т.В., Преображенский А.В., Исаев С.А., Четина О.В., Маслбойщикова О.В., Брагин О.В. Ароматизация метана на модифицированных пентасилсодержащих катализаторах в импульсном режиме // *Кинетика и катализ.* – 1994. – Т. 35, № 1 – С. 106–109.
11. Брагин О.В., Васина Т.В., Преображенский А.В., Миначев Х.В. Ароматизация метана на пентасилсодержащих катализаторах // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1989. – № 3. – С. 750–751.

-
12. Zhang 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. – V. 56, № 4. – P. 207–213.
 13. Shu Y., Ma D., Xu L., Xu Y., Bao X. Methane dehydro-aromatization over Mo/MCM-22 catalysts: a highly selective catalyst for the formation of benzene // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 70, № 1–2. – P. 67–73.
 14. Wang D.Y., Kan Q.B., Xu N., Wu P., Wu T.H. Study on methane aromatization over MoO₃/HMCM-49 catalyst // *Catal. Today.* – 2004. – V. 93–95. – P. 75–80.
 15. Shu Y., Ichikawa M. Catalytic dehydrocondensation of methane towards benzene and naphthalene on transition metal supported zeolite catalysts: templating role of zeolite micropores and characterization of active metal sites // *Catal. Today.* – 2001. – V. 71, № 1–2. – P. 55–67.
 16. Ma D., Shu Y., Han X., Liu X., Xu Y., Bao X. Mo/HMCM-22 catalysts for methane dehydroaromatization: a multinuclear MAS NMR study // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105. – P. 1786–1793.
 17. Ma S. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology // *Journal of Energy Chemistry.* – 2013. – V. 22, № 1. – P. 1–20.
 18. Shu Y., Ma D., Bao X., Xu Y. Methane dehydroaromatization over a Mo/phosphoric rare earth-containing pentasil type zeolite in the absence of oxygen // *Catal. Lett.* – 2000. – V. 66, № 3. – P. 161–167.
 19. Liu S., Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M. Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane with CO/CO₂ to benzene and naphthalene // *Kinet. Catal.* – 2000. – V. 41, № 1. – P. 132–144.
 20. Pat. WO 2013/063730A1, Получение мелкокристаллического цеолитного катализатора со сращенной структурой/ Liu S., Xu L., Zhu X., Chen F., Xie S., An J., Wang Y., Li X., Xin W.; the applicant and the patentee Dalian Institute Of Chemical Physics, Chinese Academy Of Sciences. – № PCT/CN2011/002127; appl. 19.12.2011; pub. 10.05.2013.
 21. Zhang L., Liu H., Li X. Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization // *Fuel Processing Technology.* – 2010. – V. 91. – P. 449–455.
 22. Conte M., Xu B., Davies T. E. Enhanced selectivity to propene in the methanol to hydrocarbons reaction by use of ZSM-5/11 intergrowth zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2012. – V. 164. – P. 207–213.

-
23. Liu H., Yang S., Wu S., Shang F., Yu X. Synthesis of Mo/TNU-9 (TNU-9 Taejon National University No. 9) catalyst and its catalytic performance in methane non-oxidative aromatization // *Energy*. – 2011. V. – 36. – P. 1582–1589.
24. Liu H., Wu S., Guo Y., Shang F., Yu X. Synthesis of Mo/IM-5 catalyst and its catalytic behavior in methane non-oxidative aromatization // *Fuel*. – 2011. – V. 90. – P. 1515–1521.
25. Toosi M.R., Sabour B., Hamuleh T., Peyrovi M.N. Methane dehydroaromatization over Mo and W catalysts supported on HZSM-5: the effect of preactivation and use of the CH₄/H₂ cycle // *React. Kinet. Mech. Cat.* – 2010. – V. 101. – P. 221–226.
26. Cook B., Mousko D., Hoelderich W., Zennaro R. Conversion of methane to aromatics over Mo₂C/ZSM-5 catalyst in different reactor types // *Appl. Catal.* – 2009. – V. 365, № 1. – P. 34–41.
27. Baerlocher C., McCusker L.B. Atlas of zeolite framework types / Elsevier, 2007. – P. 398.
28. Lei X., Jockusch S, Francesca Ottaviani M., Turro N.J., In situ EPR investigation of the addition of persistent benzyl radicals to acrylates on ZSM-5 zeolites. Direct spectroscopic detection of the initial steps in a supramolecular photopolymerization // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2003. – V. 2. – P. 1095–1100.
29. Yidi B. Sc. TAI, Research Project “Lignin fast pyrolysis: towards enhanced product selectivities by varying particle sizes of HZSM-5 zeolites” / Swiss Federal Institute of Technology Zurich (ETH Zurich). - Zurich, 2016.
30. Сашкина К.А. Разработка методов синтеза и исследование физико-химических и каталитических свойств новых материалов на основе цеолитов и SiO₂ с иерархической системой пор: дисс. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.15/ Сашкина Ксения Александровна. – Новосибирск, 2016. – 130 с.
31. Миначев Х.М., Казанский Д.А. Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила // *Успехи химии*. – 1988. – Т. 47, № 12. – С. 1937–1960.
32. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. – М.: Мир, 1976. – 561 с.
33. Smieskova A., Hudec P., Kumar N., Salmi T., Murzin D.Yu., Jorik V. Aromatization of methane on Mo modified zeolites: Influence of the surface and structural properties of the carriers // *Appl. Catal. A*. – 2010 – V. 377 – P. 83–91.
34. Xu Y., Ma H., Yamamoto Y. Comparison of the activities of binder-added and binder-free Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization at 1073 K in periodic CH₄-H₂ switch operation mode // *Journal of Natural Gas Chemistry* – 2012 – V. 21 – P. 729–744.

-
35. Davis T. M., Drews T. O., Ramanan, H., He, C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M. A., Kokkoli E., McCormick A.V., Penn R.L., Tsapatsis M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // *Nature Materials*. – 2006. – V. 5. – P. 400–408.
36. Schoeman B. J. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability // *Microporous and Mesoporous Materials* – 1998. – V. 22. – P. 9–22.
37. Nikolakis V., Kokkoli E., Tirrell M., Tsapatsis M., Vlachos D. G. Zeolite growth by addition of subcolloidal particles: modeling and experimental validation // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 845–853.
38. Kirschhock C. E. A., Buschmann V., Kremer S., Ravishankar R., Houssin C. J. Y., Mojet B. L., van Santen R. A., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens, J. A. Zeosil nanoslabs: building blocks in $n\text{Pr}_4\text{N}^+$ -mediated synthesis of MFI zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40, № 14. – P. 2637–2640.
39. Dokter W. H., van Garderen H. F., Beelen T. P. M., van Santen R. A., Bras W. Homogeneous versus Heterogeneous Zeolite Nucleation // *Angewandte Chemie*. – 1995. – V. 34. – P. 73–75.
40. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: дисс. на соиск. уч. степ. докт. хим. наук: 02.00.04/ Голубева Ольга Юрьевна. – Санкт-Петербург, 2016. – 438 с.
41. Barrer R.M. Hydrothermal synthesis of zeolites / R.M. Barrer. – New York: Academic Press, 1982. – 360 p.
42. Tosheva L., Valtchev V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 2494–2513.
43. Burkett S.L., Davis M.E. Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ^1H – ^{29}Si CP MAS NMR // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98. – P. 4647–4653.
44. Cundy C.S., Cox P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2005. – V. 82. – P. 1–78.
45. Koningsveld H., Bekkum H., Jansen J. C. On the location and disorder of the tetrapropylammonium (TPA) ion in zeolite ZSM-5 with improved framework accuracy // *Act. Cryst.* – 1987. – V. 43. – P. 127–132.

-
46. Cundy C.S., Lowe B.M., Sinclair D.M. Crystallisation of zeolitic molecular sieves: Direct measurements of the growth behavior of single crystals as a function of synthesis conditions // *Faraday Discuss.* – 1993. – V. 95. – P. 235–252.
47. Song W., Justice R. E., Jones, C. A., Grassian V. H., Larsen S. C. Size-dependent properties of nanocrystalline silicalite synthesized with systematically varied crystal sizes // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 4696–4702.
48. Ren N., Yang Z.-J., Lv X.-C., Shi J., Zhang Y.-H., Tang Y. A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2010. – V. 131. – P. 103–114.
49. Mochizuki H., Yokoi T., Imai H., Watanabe R., Namba S., Kondo J. N., Tatsumi T. Facile control of crystallite size of ZSM-5 catalyst for cracking of hexane // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2011. – V. 145. – P. 165–171.
50. Schoeman B. J., Sterte J. Research “Colloidal zeolite-preparation, properties and applications”, KONA. – 1997. – V. 15. – P. 150–158.
51. Persson A. E., Schoeman B. J., Sterte J., Otterstedt J.-E. Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA) ZSM-5 crystals // *Zeolites.* – 1995. – V. 15. – P. 611–619.
52. Persson A. E., Schoeman B. J., Sterte J., Otterstedt J.-E. The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1 // *Zeolites.* – 1994. – V. 14. – P. 557–567.
53. Song W., Justice R. E., Jones C. A., Grassian V. H., Larsen S. C. Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5 // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 8301–8306.
54. Davis M.E. Ordered porous materials for emerging applications // *Nature.* – 2002. – V. 417. – P. 813–821.
55. Hartmann M., Hierarchical Zeolites: A Proven strategy to combine shape selectivity with efficient mass transport // *Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 5880–5882.
56. Donk S., Broersma A., Gijzeman O.L.J., Bokhoven J.A., Bitter J.H., Jong K.P. Combined diffusion, adsorption, and reaction studies of n-hexane hydroisomerization over Pt/H-mordenite in an oscillating microbalance // *J. Catal.* – 2001. – V. 204, № 2. – P. 272–280.
57. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Groen J.C., Domenech A., Mul G., Moulijn J.A. Steam-activated Fe-MFI zeolites. Evolution of iron species and activity in direct N₂O decomposition // *J. Catal.* – 2003. – V. 214, № 1. – P. 33–45.
58. Schoeman B.J., Sterte J., Otterstedt J.E. Colloidal zeolite suspensions // *Zeolites.* – 1994. – V. 14, № 2. – P. 110–116.

-
59. Burton A., Elomari S., Chen C.-Y., Medrud R.C., Chan I.Y., Bull L.M., Kibby C., Harris T.V., Zones S.I., Vittoratos E.S. SSZ-53 and SSZ-59: two novel extra-large pore zeolites, *Chem. Eur. J.* – 2003. – V. 9. – P. 5737–5748.
60. Strohmaier K.G., Vaughan D.W. Structure of the first silicate molecular sieve with 18-ring pore openings ECR-34 // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 16035–16039.
61. Corma A., Diaz-Cabanas M., Martinez-Triguero J., Rey F., Rius J. A large-cavity zeolite with wide pore windows and potential as an oil refining catalyst // *Nature* – 2002. – V. 418. – P. 514–517.
62. Zou X., Conradsson T., Klingstedt M., Dadachov M.S., Keffe M.O. A mesoporous germanium oxide with crystalline pore walls and its chiral derivative // *Nature* – 2005. – V. 437. – P. 716–719.
63. Donk S., Janssen A.H., Bitter J.H., Jong K.P. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts // *Catal. Rev.* – 2003. – V. 45. – P. 297–311.
64. Groen J.C., Jansen J.C., Moulijn J.A., Pírez-Ramírez J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 13062–13065.
65. Groen J.C., Zhu W., Brouwer S., Huynink S.J., Kapteijn F., Moulijn J.A. Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129. – P. 355–360.
66. Egeblad K., Christensen C.H., Kustova M., Christensen C.H. Templating mesoporous zeolites // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 946–960.
67. Bagshaw S.A., Prouzet E., Pinnavaia T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // *Science*. – 1995. – V. 269. – P. 1242–1244.
68. Ryoo R., Kim J.M., Ko C.H., Shin C.H. Disordered molecular sieve with branched mesoporous channel network // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 17718–17721.
69. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores // *Science*. – 1998. – V. 279. – P. 548–542.
70. Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – V. 120. – P. 6024–6036.
71. Kim J.M., Stucky G.D. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers // *Chem. Commun.* – 2000. – P. 1159–1160.

-
72. Meng X., Nawaz F., Xiao F.-S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties, *Nano Today*. – 2009. – V. 4. – P. 292–301.
73. Cambor M.A., Corma A., Valencia S. Characterization of nanocrystalline zeolite Beta // *Microporous Mesoporous Mater.* – 1998. – V. 25. – № 1-3. – P. 59–74.
74. Cambor M.A., Corma A., Martínez A.J. Catalytic cracking of gasoil: Benefits in activity and selectivity of small Y zeolite crystallites stabilized by a higher silicon-to-aluminium ratio by synthesis // *Appl. Catal. A*. – 1989. – V. 55. – P. 65–74.
75. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 166. – P. 3–19.
76. Perez-Ramirez J., Christensen C. H., Egeblad K. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – V. 37. – P. 2530–2542.
77. Tao Y., Kanoh H., Abrams L., Kaneko K. Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106. – P. 896–910.
78. Galarneau A., Barodawalla A., Pinnavaia T.J. Porous clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis // *Nature*. – 1995. – V. 374. – P. 529–531.
79. Inagaki S., Fukushima Y., Kuroda K.J. Synthesis of highly ordered mesoporous materials from a layered polysilicate // *Chem. Commun.* – 1993. – P. 680–682.
80. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: a comparison of physical properties // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 2068–2079.
81. Cassiers K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemakers K. A Detailed study of thermal, hydrothermal, and mechanical stabilities of a wide range of surfactant assembled mesoporous silicas // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 2317–2324.
82. Gusev V.Y., Feng X., Bu Z., Haller G.L., O'Brien J.A. Mechanical stability of pure silica mesoporous MCM-41 by nitrogen adsorption and small-angle X-ray diffraction measurements // *J. Phys. Chem.* – 1996. – V. 100. – P. 1985–1988.
83. Chen X., Kawi S. A new MFI-type zeolite containing uniform supermicropores: synthesis by structural transformation of CTA⁺-MCM-41 and application in SCR of NO_x // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1354–1355.
84. Hidrobo A., Retuert J., Araya P., Wolf E. Stable zeolite-containing mesoporous aluminosilicates // *J. Porous Mater.* – 2003. – V. 10. – P. 231–234.
85. Trong O. D., Kaliaguine S. Ultrastable and highly acidic, zeolite-coated mesoporous aluminosilicates // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 2002. – V. 41. – P. 1036–1040.

-
86. Liu Y., Zhang W., Pinnavaia T.J. Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds // *Angew.Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. – P. 1255–1258.
87. Ohnishi R., Liu S., Dong Q., Wang L., Ichikawa M. Catalytic Dehydrocondensation of methane with CO and CO₂ toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-modified Mo/HZSM-5 // *J. Catal.* – 1999. – V. 182, № 1. – P. 92–103.
88. Sarioglan A., Savasci O.T., Erdem-Senatarlar A., Tuel A., Sapaly G., Taarit Y.B. The effect of support morphology on the activity of HZSM-5-supported molybdenum catalysts for the aromatization of methane // *J. Catal.* – 2007. – V. 246, №1. – P. 35–39.
89. Chen L., Lin J., Zeng H.S., Tan K.L. Non-oxidative methane conversion into aromatics on mechanically mixed Mo/HZSM-5 catalysts // *Catal. Com.* – 2001. – V. 2, № 6–7. – P. 201–206.
90. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. 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. – V. 91, № 3–4. – P. 155–167.
91. Groen J. C., Jansen J. C., Moulijn J. A., Perez-Ramirez J. Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by decilication // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 13062–13065.
92. Tang S., Chen Y., Lin J., Tan K.L. Non-oxidative conversion of methane to aromatics over modified Mo/HZSM-5 catalysts // *Catal. Commun.* – 2001. – V. 2, № 1. – P. 31–35.
93. Lu Y., Ma D., Xu Z., Tian Z., Bao X. A high coking-resistance catalyst for methane aromatization // *Chem. Com.* – 2001. – V. 20. – P. 2048–2049.
94. Dong X., Song Y., Lin W. A new way to enhance the coke-resistance of Mo/ZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization // *Catal. Comun.* – 2007. – V. 8, № 3. – P. 539–542.
95. Sarioglan A., Erdem-Senatarlar A., Savasci O.T., Taarit Y.B. The effect of dealumination on the apparent and actual rates of aromatization of methane over MFI-supported molybdenum catalysts // *J. Catal.* – 2004. – V. 226, № 1. – P. 210–214.
96. Wang L., Xu Y., Wong W., Cui W., Guo X. Activity and stability enhancement of MoHZSM-5-based catalysts for methane non-oxidative transformation to aromatics and C₂ hydrocarbons: Effect of additives and pretreatment conditions // *Appl. Catal. A.* – 1997. – V. 152, № 2. – P. 173–182.
97. Liu H., Xu Y. H₂-TPR study on Mo/ZSM-5 catalyst for CH₄ dehydroaromatization // *Chin. J. Catal.* – 2006. – V. 27, № 4. – P. 319–323.

-
98. Liu S., Wang L., Ohnishi R., Ichikawa M. Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects // *J. Catal.* – 1999. – V. 181, №2. – P. 175–188.
99. Ha V.T.T., Tiep L.V., Meriaudeau P., Naccache C. Aromatization of methane over zeolite supported molybdenum: active sites and reaction mechanism // *J. Mol. Catal. A.* – 2002 – V.181. – P. 283–290.
100. Ma D., Shu Y., Bao X., Xu Y. Methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the Mo species on/in the HZSM-5 zeolite // *J. Catal.* – 2000. – V. 189. – P. 314–325.
101. Zeng J.L., Xiong Z.T., Zhang H.B. G.D. Lin, K.R. Tsai. Nonoxidative dehydrogenation and aromatization of methane over W/HZSM-5 based catalysts // *Catal. Lett.* – 1998. – V. 53, № 1–2. – P. 119–124.
102. Ogura M., Shinomiya S., Tateno J., Nara Y., Nomura N., Kikuchi E., Matsukata M. Alkali-treatment technique - new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 219, № 1–2. – P. 33–43.
103. Song Y., Sun C., Shen W., Lin L. Hydrothermal post-synthesis of HZSM-5 zeolite to enhance the coke-resistance of Mo/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization reaction: Reconstruction of pore structure and modification of acidity // *Appl. Catal. A.* – 2007. – V. – 317, № 2. – P. 266–274.
104. Lohse U., Mildebrath M., Anorg Z. Dealuminierte molekularsiebe vom typ Y zur porosität dealuminiertes molekularsiebe // *Allg. Chem.* – 1981. – V. 476. – P. 126–135.
105. Lopez-Fonseca R., Rivas B., Gutierrez-Ortiz J. I., Gonzalez-Velasco J. R. Mixture effects in the catalytic decomposition of lean ternary mixtures of chlororganics under oxidising conditions, *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2002. – V. 144. – P. 717–722.
106. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H. A., Niwa M. J. Acidic property of modified ultrastable Y zeolite: increase in catalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt // *Mol. Catal. A.* – 2004. – V. 211, № 1-2. – P. 119-130.
107. Goyvaerts D., Martens J.A., Grobet P.J., Jacobs P.A. Factors affecting the formation of extra-framework species and mesopores during dealumination of zeolite Y // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1991. – V. 63. – P. 381–395.
108. Le Van Mao R., Vo N.T.C., Sjiariel B., Lee L., Denes G.J. Mesoporous aluminosilicates: preparation from Ca-A zeolite by treatment with ammonium fluorosilicate // *Mater. Chem.* – 1992. – V. 2 – P. 595–599.

-
109. Rodrigues A.C.C., Monteiro J.L.F. Dehydro-aromatization of methane under non-oxidative conditions over MoMCM-22: effect of surface aluminum removal, *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2004. – V. 147. – P. 709-714.
110. Nesterenko N. S., Thibault-Starzyk F., Montouillout, V., Yuschenko V. V., Fernandez C., Gilson J.-P., Fajula F., Ivanova I. I. Accessibility of the acid sites in dealuminated small-pore mordenites studied by FTIR of co-adsorbed alkylpyridines and CO // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2004. – V. 71. – P. 157–166.
111. Hibino T., Niwa N, Muracami Y. Inactivation of external surface of mordenite and ZSM-5 by chemical vapor deposition of silicon alkoxide // *Zeolites.* – 1993 – V. 13 – P. 518–523.
112. Ding W., Meitzner G.D., Iglesia E. The effects of silanation of external acid sites on the structure and catalytic behavior of Mo/H-ZSM5 // *J. Catal.* – 2002. – V. 206. – P. 14–22.
113. 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 // *J. Catal.* – 2006. – V. 242. – P. 349–356.
114. Honda K., Chen X., Zhang Z.-G. Preparation of highly active binder-added MoO₃/HZSM-5 catalyst for the non-oxidative dehydroaromatization of methane // *Applied Catalysis A: General* – 2008. – V. 351. – P. 122–130.
115. Jacobsen C.J.H., Madsen C., Houzvicka J., Schmidt I., Carlsson A. Mesoporous zeolite single crystals // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7116–7117.
116. Pavlackova Z., Kosova G., Zilkova N., Zukal A., Cejka J. Formation of mesopores in ZSM-5 by carbon templating // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2006. – V. 162. – P. 905–912.
117. Kustova M., Hasselriis P., Christensen C.H. Mesoporous MEL – type zeolite single crystal catalysts // *Catal. Lett.* – 2004. – V. 96, № 3–4. – P. 205–211.
118. Wei X., Smirniotis P.G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 89. – P. 170–178.
119. Schmidt I., Boisen A., Gustavsson E., Ståhl K., Pehrson S., Dahl S., Carlsson A., Jacobsen C.J.H. Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – P. 4416–4418.
120. Boisen A., Schmidt I., Carlsson A., Dahl S., Brorson M., Jacobsen C.J.H. TEM stereo-imaging of mesoporous zeolite single crystals // *Chem. Commun.* – 2003. – P. 958–959.
121. Janssen A.H., Schmidt I., Jacobsen C.J.H., Koster A.J., Jong K.P. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2003. – V. 65. – P. 59–75.

-
122. Cho S.I., Choi S.D., Kim J.-H., Kim G.-J. Synthesis of ZSM-5 films and monoliths with bimodal micro/mesoscopic structures // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14. – P. 49–54.
123. Yang Z., Xia Y., Mokya R. Zeolite ZSM-5 with unique supermicropores synthesized using mesoporous carbon as a template // *Adv. Mater.* – 2004 – V. 16, № 8. – P. 727–732.
124. Sakthivel A., Huang S.-J., Chen W.-H., Lan Z.-H., Chen K.-H., Kim T.-W., Ryoo R., Chiang A.S.T., Liu S.-B. Replication of mesoporous aluminosilicate molecular sieves (RMMs) with zeolite framework from mesoporous carbons (CMKs) // *Chem. Mater.* – 2004. – V. 16. – P. 3168–3175.
125. Li H., Sakamoto Y., Liu Z., Ohsuna T., Terasaki O., Thommes M., Che S. Mesoporous silicalite-1 zeolite crystals with unique pore shapes analogous to the morphology // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2007. – V. 106. – P. 174–179.
126. Fang Y., Hu H. An ordered mesoporous aluminosilicate with completely crystalline zeolite wall structure // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128. – P. 10636–10637.
127. Tao Y., Kanoh H., Kaneko K. ZSM-5 Monolith of uniform mesoporous channels // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – V. 125. – P. 6044–6045.
128. Tao Y., Kanoh H., Kaneko K. Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 10974–10976.
129. Tao Y., Kanoh H., Hanzawa Y., Kaneko K. ZSM-5 monolith of uniform mesoporous channels // *Colloids Surf. A.* – 2004. – V. 241. – P. 75.
130. Tao Y., Hattori Y., Matumoto A., Kanoh H., Kaneko K. Comparative study on pore structures of mesoporous ZSM-5 from resorcinol-formaldehyde aerogel and carbon aerogel templating // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 194–199.
131. Hanzawa Y., Kaneko K. Lack of a Predominant Adsorption of Water Vapor on Carbon Mesopores, *Langmuir* – 1997. – V. 13. – P. 5802–5804.
132. Xiao F.-S., Wang L., Yin C., Lin K., Di Y., Li J., Xu R., Su D., Schlögl R., Yokoi T., Tatsumi T. Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – V. 45. – P. 3090–3093.
133. Liu S., Cao X., Li L., Li C., Ji Y., Xiao F.-S. Preformed zeolite precursor route for synthesis of mesoporous X zeolite // *Coll. Surf. A.* – 2008. – V. 318. – P. 269–274.
134. Zhu H., Liu Z., Kong D., Wang Y., Xie Z. Synthesis and catalytic performances of mesoporous zeolites templated by polyvinyl butyral gel as the mesopore directing Agent // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 17257–17264.

-
135. Choi M., Cho H.S., Srivastava R., Venkatesan C., Choi D.-H., Ryoo R. Amphiphilic organosilane-directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity // *Nat. Mater.* – 2006. – V. 5. – P. 718–723.
136. Choi M., Srivastava R., Ryoo R. Organosilane surfactant-directed synthesis of mesoporous aluminophosphates constructed with crystalline microporous frameworks // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 4380–4382.
137. Shetti V.N., Kim J., Srivastava R., Choi M., Ryoo R. Assessment of the mesopore wall catalytic activities of MFI zeolite with mesoporous/microporous hierarchical structures // *J. Catal.* – 2008. – V. 254. – P. 296–303.
138. Zhang B., Davis S. A., Mann S. Starch gel templating of spongelike macroporous silicalite monoliths and mesoporous films // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 1369–1375.
139. Tao H., Li C., Ren J., Wang Y. Synthesis of mesoporous zeolite single crystals with cheap porogens // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2011. – V. 184. – P. 1820–1827.
140. Dong A., Wang Y., Tang Y. Zeolitic tissue through wood cell templating // *Adv. Matter.* – 2002. – V. 14. – P. 926–929.
141. Zhang L., Liu S., Xie S. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2012. – V. 147. – P. 117–126.
142. Liu Y., Zhang W., Liu Z., Xu S., Wang Y. Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser-hyperpolarized ^{129}Xe NMR // *J. Phys. Chem.* – 2008. – V. 112. – P. 15375–15381.
143. Wang L., Yin C., Shan Z. Bread-template synthesis of hierarchical mesoporous ZSM-5 zeolite with hydrothermally stable mesoporosity // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2009. – V. 340. – P. 126–130.
144. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G., Huang J., Xu Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // *Catal. Lett.* – 1993. – V. 21, №1–2. – P. 35–41.
145. Kusmiyati, Amin N.A.S. Dual effects of supported W catalysts for dehydroaromatization of methane in the absence of oxygen // *Catal. Lett.* – 2005. – V. 102. – P. 69–78.
146. 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. – V. 112. – P. 239.
147. Liu J.-F., Jin L., Liu Y. Methane aromatization over cobalt and gallium-impregnated HZSM-5 catalysts // *Catal. Lett.* – 2008. – V. 125. – P. 352–358.
148. Liu B., Yang Y., Sayari A. Influence of metal ions on hydrogenation of o-chloro-nitrobenzene over platinum colloidal clusters // *Appl. Catal. A.* – 2001. – V. 95. P. 214.

-
149. Skutil K., Taniewski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Proc. Tech.* – 2006. – V. 87, № 6. – P. 511–521.
150. 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. – V. 175, № 2. – P. 338–346.
151. Liu H., Shen W., Bao X., Xu Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC* species formed from MoO* associated and nonassociated with Bronsted acid sites // *Appl. Catal. A: General.* – 2005. – V. 295, № 1. – P. 79–88.
152. Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qiu J., Yang N. Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between MO species and HZSM-5 by using ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR // *J. Molec. Catal. A. Chem.* – 1997. – V. 120. – P. 257–265.
153. Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M. Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts // *Catal. Lett.* – 1995 – V. 30 – P. 135.
154. Ma D., Wang D., Su L., Shu Y., Xu Y., Bao X. Carbonaceous deposition on Mo/HMCM-22 catalysts for methane aromatization: a TP technique investigation // *J. Catal.* – 2002 – V. 208 – P. 260.
155. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Am.Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309–319.
156. Kustov L.M.. New trends in IR-spectroscopic characterization of acid and basic sites in zeolites and oxide catalysts // *Topics Catal.* – 1997. – V. 4. – P. 131–144.
157. Baran R., Millot Y., Onfroy T., Krafft J.-M., Dzwigaj S. Influence real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near edge structure investigated by XRD, FTIR and NMR // *Micro. Meso. Mater.* – 2012. – V. 163. – P. 122–130.
158. Rachwalik R., Olejniczak Z., Jiao J., Huang J., Hunger M., Sulikowski B. Isomerization of α -pinene over dealuminated ferrierite-type zeolites // *J. Catal.* – 2007. – V. 52. – P. 161–170.
159. Chen T.H., Houthoofd K., Grobet P.J. Toward the aluminum coordination in dealuminated mordenite and amorphous silica–alumina: a high resolution ^{27}Al MAS and MQ MAS NMR study // *Micro. Meso. Mater.* – 2005. – V. 86. – P. 31–37.
160. Scofield J.H. Quantitative chemical analysis by ESCA // *J.Electr. Spectr.* – 1976. – V. 9. – P. 29–40.
161. Scurrell M.S. Prospects for the direct conversion of light alkanes to petrochemical feedstocks and liquid fuels - a review // *Appl. Catal.* – 1987. – V. 32. – P. 1–22.

-
162. Ohnishi R., Liu S., Dong Q., Wang L., Ichikawa M. Catalytic dehydrocondensation of methane with CO and CO₂ toward benzene and naphthalene on Mo/HZSM-5 and Fe/Co-modified Mo/HZSM-5, *J. Catal.* – 1999. – V. 182. – P. 92–103.
163. Solymosi F., Szoke A. Study of the reactions of ethylene on supported Mo₂C/ZSM-5 catalyst in relation to the aromatization of methane // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1998. – V. 119. – P. 355–360.
164. Zhou N., Liu A., Mo Y., Zhang H. Sequential mechanism of methane dehydrogenation over metal (Mo or W) oxide and carbide catalysts // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – V. 104. – P. 4505–4513.
165. Conte M., Xu B., Davies T. E. Enhanced selectivity to propene in the methanol to hydrocarbons reaction by use of ZSM-5/11 intergrowth zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.* – 2012. – V. 164. – P. 207–213.
166. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ. – М.: Издательство МГУ, 1976. – с. 149.
167. Shu Y., Ma D., Xu L. Methane dehydroaromatization over Mo/MCM-22 catalysts: a highly selective catalyst for the formation of benzene // *Catalysis Letters.* – 2000. – V. 70. – P. 67–73.
168. Kapustin G.I., Brueva T.R., Klyachko A.L. Determination of the number and acid strength of acid sites in zeolites by ammonia adsorption: Comparison of calorimetry and temperature-programmed desorption of ammonia // *Appl. Catal.* – 1988. – V. 42. – P. 239–246.
169. Zhang W., Ma D., Han X., Liu X., Bao X., Guo X., Wang X. Recent advances in methane dehydroaromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions, *J. Catal.* – 1999. – V. 188. – P. 53–67.
170. Liu H., Bao X., Xu Y. Methane dehydroaromatization under nonoxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: Identification and preparation of the Mo active species // *J. Catal.* – 2006. – V. 239. – P. 441–450.
171. Bauer F., Karge H.G. Characterization of Coke on Zeolites. In: *Characterization II.* (Eds.) // *Mol. Sieves.* – 2007. – V. 5. – P. 249–364.