

Научная статья

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

doi: 10.17223/24135542/26/5

Исследование влияния природы темплата на физико-химические и каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5 и Mo/ZSM-5 катализаторов на их основе

**Жаргал Баирович Будаев¹, Андрей Александрович Степанов²,
Людмила Леонидовна Коробицына³,
Александр Владимирович Восмериков^{4, 5}**

^{1, 4} *Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, Россия*

^{2, 3, 5} *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, Россия*

¹ *budaev17@mail.ru*

² *stepanov@ipc.tsc.ru*

³ *kl@ipc.tsc.ru*

⁴ *pika@ipc.tsc.ru*

Аннотация. Исследовано влияние природы структурообразующей добавки на физико-химические и каталитические свойства синтезированных цеолитов и катализаторов, приготовленных на их основе, в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Цеолиты синтезировались методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве темплатов гексаметилендиамина (ГМДА) и бикарбоната аммония (БКА). В случае создания мезопористой структуры цеолитов к реакционным смесям при синтезе добавляли технический углерод марки ПЗ54. Синтезированные цеолиты исследовались методами ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопии и термопрограммируемой десорбции аммиака. Каталитические свойства образцов изучали в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические соединения. Показано, что все полученные цеолиты относятся к цеолиту типа ZSM-5, а добавка технического углерода в процессе их синтеза незначительно влияет на их текстурные свойства, повышая объем мезопор. При модифицировании цеолитов молибденом уменьшаются их удельная поверхность и пористость. Установлено, что цеолиты, полученные с использованием ГМДА, характеризуются большей силой и меньшей концентрацией высокотемпературных кислотных центров по сравнению с образцами, синтезированными с БКА. Добавка молибдена к цеолитам приводит к снижению силы и концентрации обоих типов кислотных центров. Показано, что Mo-содержащие катализаторы, полученные на основе цеолитов с микро-мезопористой структурой, характеризуются более высокой активностью и стабильностью в реакции дегидроароматизации метана по сравнению с микропористыми системами.

Ключевые слова: дегидроароматизация метана, металлцеолитные катализаторы, цеолит типа ZSM-5, микро-мезопористая структура, кислотность

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Для цитирования: Будаев Ж.Б., Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмери-ков А.В. Исследование влияния природы темплата на физико-химические и ката-литические свойства цеолитов типа ZSM-5 и Mo/ZSM-5 катализаторов на их основе // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 26. С. 72–84. doi: 10.17223/24135542/26/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/26/5

Study of the influence of the nature of the template on the physicochemical and catalytic properties of zeolites of type ZSM-5 and Mo/ZSM-5 catalysts based on them

**Zhargal B. Budaev¹, Andrey A. Stepanov²,
Lyudmila L. Korobitsyna³, Alexander V. Vosmerikov^{4, 5}**

^{1, 4} *National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

^{2, 3, 5} *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

¹ *budaev17@mail.ru*

² *stepanov@ipc.tsc.ru*

³ *kll@ipc.tsc.ru*

⁴ *pika@ipc.tsc.ru*

Abstract. In this work, the effect of the nature of the structure-forming additive on the physicochemical and catalytic properties of the synthesized zeolites and catalysts prepared on their basis during the non-oxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons was studied. Zeolites were synthesized by hydrothermal crystallization from alkaline aluminosilica gels using hexamethylenediamine (HMDA) and ammonium bicarbonate (BCA) as templates. In the case of creating a mesoporous structure of zeolites, carbon black grade P354 was added to the reaction mixtures during synthesis. The synthesized zeolites were studied by IR spectroscopy, X-ray diffraction analysis, low-temperature nitrogen adsorption, scanning electron microscopy, and temperature-programmed ammonia desorption. The catalytic properties of the samples were studied during the nonoxidative conversion of methane to aromatic compounds. It is shown that all obtained zeolites belong to the ZSM-5 type zeolite, and the addition of carbon black during their synthesis slightly affects their textural properties, increasing the volume of mesopores. When modifying zeolites with molybdenum, their specific surface area and porosity decrease. It has been found that zeolites obtained using HMDA are characterized by greater strength and a lower concentration of high-temperature acid sites compared to samples synthesized with BCA. The addition of molybdenum to zeolites leads to a decrease in the strength and concentration of both types of acid sites. It has been shown that Mo-containing catalysts obtained on the basis of zeolites with a micro-mesoporous structure are characterized by higher activity and stability in the methane dehydroaromatization reaction compared to microporous systems.

Keywords: methane dehydroaromatization, metal zeolite catalysts, zeolite type ZSM-5, micro-mesoporous structure, acidity

Acknowledgments: The study was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

For citation: Budaev, Zh.B., Stepanov, A.A., Korobitsyna, L.L., Vosmerikov, A.V. Study of the influence of the nature of the template on the physicochemical and catalytic properties of zeolites of type ZSM-5 and Mo/ZSM-5 catalysts based on them // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 26, 72–84. doi: 10.17223/24135542/26/5

Введение

Исследованию процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды без участия кислорода в настоящее время уделяется большое внимание, так как разработка научных основ прямой конверсии метана в ценные химические продукты открывает возможность для создания эффективной каталитической технологии переработки природного и попутного нефтяного газов. Наиболее перспективными катализаторами для данного процесса являются металлсодержащие цеолитные системы. В качестве носителя катализаторов для процесса превращения метана исследован широкий круг цеолитов различного структурного типа (ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, MCM-22, SAPO-34 и др.) [1], а в качестве активных компонентов использованы различные металлы, активность которых изменяется в следующем ряду: $\text{Mo} > \text{W} > \text{Fe} > \text{V} > \text{Cr}$ [2–5]. Одним из существенных недостатков этих катализаторов является быстрая дезактивация, так как узкие каналы, образованные микропорами цеолитов, затрудняют процессы массопереноса и способствуют коксообразованию, в результате чего происходит быстрое падение активности во времени в жестких условиях проведения процесса [6, 7].

В последние годы внимание многих исследовательских групп направлено на создание цеолитсодержащих катализаторов с дополнительной мезопористой структурой [8–14]. С одной стороны, модифицирование цеолитных носителей путем формирования вторичной мезопористости приводит к улучшению дисперсности активного компонента и увеличению доступности активных центров, что имеет большое значение для наиболее эффективного протекания процесса дегидроароматизации метана. С другой стороны, сочетание микро- и мезопор в структуре цеолитного носителя благоприятно для облегчения передвижения реагентов к активным центрам внутри каналов цеолита и образующихся продуктов к его внешней поверхности, что позволяет повысить производительность катализатора и снизить интенсивность коксообразования на металлцеолитных катализаторах.

Известно, что большое влияние на эффективность катализатора оказывают структура цеолита, морфология и размер его кристаллов, которые, в свою очередь, зависят от структурообразователя (темплата), используемого при синтезе.

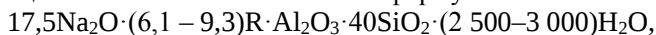
Цель настоящего исследования – получение Mo/ZSM-5 катализаторов на основе цеолитов с микро и микро-мезопористой структурой, изучение физико-химических и каталитических свойств синтезированных цеолитов и Mo/ZSM-5 катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Методы исследования

Качество синтезированных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 в области $2\,000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов $10\text{--}70^\circ$. Морфологию и размер кристаллов образцов исследовали с помощью растрового сканирующего микроскопа LEO-1420. Кислотные свойства полученных катализаторов изучали методом термoproграммированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить количество и распределение кислотных центров по силе. Адсорбцию аммиака осуществляли при 100°C до полного насыщения образца, затем удаляли физически адсорбированный аммиак продувкой потоком гелия при той же температуре в течение 2 ч, после чего проводили десорбцию в интервале температур $100\text{--}550^\circ\text{C}$ при скорости подъема температуры 10 град/мин . Определение площади удельной поверхности, пористости и среднего размера пор образцов проводили на установке TriStar 3020 в интервале спрямления уравнения БЭТ P/P° от $0,05\text{--}0,30$. Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты $99,9\text{ об. \%}$) изучали в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750°C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла $1\,000\text{ ч}^{-1}$. Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял $1,0\text{ см}^3$, размер его гранул – $0,5\text{--}1,0\text{ мм}$. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

Микропористые цеолиты типа ZSM-5 с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ получали методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей. В качестве структурообразующей добавки при синтезе были использованы гексаметилендиамин (ZSM-5 (ГМДА)) и бикарбонат аммония (ZSM-5 (БКА)). Для создания мезопористой структуры цеолита к реакционной смеси в процессе его синтеза добавляли технический углерод марки П354 в количестве $1,0\text{ мас. \%}$, исходя из массы получаемого цеолита. Состав реакционного геля соответствовал формуле



в случае использования ГМДА в качестве органического темплата и формуле



где R – бикарбонат аммония.

Кристаллизацию проводили при температуре 170–175°C в течение 24–72 ч (в зависимости от используемого темплата). После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и высушивали при 100°C в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплатов образцы прокаливали при 550°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха. Полученную после кристаллизации натриевую форму цеолита переводили в аммонийную форму путем обработки 25%-ным раствором хлорида аммония на водяной бане при 90°C в течение 2 ч при постоянном перемешивании. После ионного обмена цеолит отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали дистиллированной водой, высушивали 6 ч при 100°C. Для получения водородной формы цеолита ZSM-5 аммонийную форму прокаливали при 550°C в течение 6 ч.

Катализаторы 4,0% Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения цеолитов в Н-форме, синтезированных без и с добавлением технического углерода, с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Средний размер частиц Mo составляет 70–110 нм. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 4 ч.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолиты имеют полосу поглощения в области 550–560 см⁻¹, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров [SiO₄] и [AlO₄] каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита. Степень кристалличности образцов оценивали по отношению оптических плотностей полос поглощения в области 550 и 450 см⁻¹ [15]. Кристалличность исходных цеолитов ZSM-5 (ГМДА) и ZSM-5 (БКА) составляет соответственно 100 и 90%, и она остается неизменной при добавке в процессе синтеза технического углерода. Несмотря на то, что структурообразующие добавки, используемые при синтезе цеолитов, были различны, все полученные образцы относятся к цеолиту типа ZSM-5.

Результаты рентгеноструктурного анализа исследуемых образцов показали, что положение и относительные интенсивности рефлексов дифрактограмм идентичны рефлексам рентгенограммы эталонного образца цеолита ZSM-5 [16]. На основании анализа дифрактограмм можно отметить, что образец ZSM-5 (ГМДА) хорошо кристаллизован и не содержит примесных фаз, а образец ZSM-5 (БКА) имеет кристалличность 90%. Положения основных пиков дифрактограмм между собой совпадают, что свидетельствует об идентичности кристаллической структуры синтезированных образцов. Все образцы принадлежат к цеолиту структурного типа ZSM-5 ромбической сингонии. Поскольку добавление углеродного темплата в процессе синтеза цеолитов не приводит к изменению их степени кристалличности, можно заключить, что кристаллическая структура полученных микро-мезопористых образцов сохраняется.

Электронно-микроскопические исследования микропористых цеолитов показали, что форма и размер их кристаллов заметно отличаются и зависят от природы структурообразующей добавки (рис. 1). Частицы цеолита,

полученного с использованием ГМДА, довольно однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов, в виде тетрагональной призмы с углом между гранями 90° и размером $\sim 0,8$ мкм. Размеры сфероидов в основном колеблются от 3 до 8 мкм. Использование бикарбоната аммония в качестве структурообразующей добавки приводит к образованию изолированных хорошо ограниченных кристаллов в форме гексагональной призмы с размерами граней $3 \times 4 \times 5$ мкм, а также присутствует небольшое количество кристаллов в виде гексагональных призм с высотой 0,1–0,2 мкм.

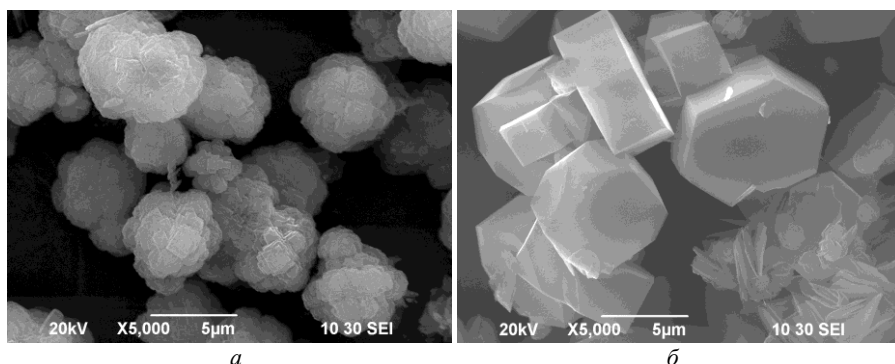


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки цеолитов, синтезированных с ГМДА (а) и БКА (б)

Результаты текстурных характеристик цеолитов и катализаторов на их основе приведены в табл. 1. Видно, что образцы, полученные с БКА, характеризуются большими значениями площади удельной поверхности и объемом микропор и меньшими значениями общего объема пор и мезопор по сравнению с образцами, полученными с использованием ГМДА. Для цеолитов, при синтезе которых использовался углерод, характерно повышение объема мезопор и уменьшение объема микропор.

Таблица 1

Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{уд(ВЕТ)}$, m^2/g	Суммарный объем пор, cm^3/g	Объем мезопор, cm^3/g	Объем микропор, cm^3/g	Средний размер пор, нм
ZSM-5 (ГМДА)	333	0,20	0,062	0,127	2,4
4%Mo/ZSM-5 (ГМДА)	285	0,17	0,049	0,107	2,4
ZSM-5/1%C (ГМДА)	329	0,20	0,068	0,123	2,5
4%Mo/ZSM-5/1%C (ГМДА)	293	0,18	0,056	0,109	2,4
ZSM-5 (БКА)	351	0,16	0,010	0,150	1,8
4%Mo/ZSM-5 (БКА)	311	0,14	0,013	0,127	1,8
ZSM-5 (БКА)/1%C	364	0,15	0,016	0,139	1,7
4%Mo/ZSM-5/1%C (БКА)	334	0,15	0,015	0,133	1,8

Для всех исследуемых образцов, средний размер пор практически не зависит от добавления технического углерода и молибдена. Образцы, в синтезе которых использовался БКА, обладают меньшим средним размером пор по сравнению с образцами, полученными с ГМДА. Для всех образцов характерно уменьшение площади удельной поверхности и объема пор при добавлении Мо к цеолитам, что связано с блокированием молибденом их каналов [17].

В табл. 2 приведены кислотные характеристики цеолитов, синтезированных без добавки и с добавкой технического углерода, а также Мо-содержащих катализаторов, полученных на их основе. Исследования кислотных свойств цеолитов показали, что образцы, полученные с ГМДА, характеризуются большей силой высокотемпературных кислотных центров по сравнению с образцами, синтезированными с БКА. В то же время концентрация этих центров во втором случае выше, чем для образцов с ГМДА. Добавка молибдена к цеолитам приводит к снижению силы и концентрации обоих типов кислотных центров (за исключением образца 4%Мо/ZSM-5/1%С (ГМДА)), что связано с взаимодействием Мо с кислотными центрами цеолита [18]. Различия в кислотных характеристиках цеолитов связаны с природой структурообразующей добавки, которая определяет распределение атомов алюминия в структуре цеолита.

Таблица 2

Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов на их основе

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
ZSM-5 (ГМДА)	240	480	893	281	1 174
4%Мо/ZSM-5 (ГМДА)	200	470	703	278	981
ZSM-5/1%С (ГМДА)	240	480	636	280	916
4%Мо/ZSM-5/1%С (ГМДА)	200	470	680	274	954
ZSM-5 (БКА)	210	450	727	377	1 104
4%Мо/ZSM-5 (БКА)	200	430	610	299	909
ZSM-5/1%С (БКА)	220	440	661	365	1 026
4%Мо/ZSM-5/1%С (БКА)	200	410	634	252	886

Примечание. T_I и T_{II} – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I и C_{II} – концентрации слабых и сильных кислотных центров соответственно; C_{Σ} – суммарная концентрация кислотных центров.

Результаты испытаний катализаторов 4%Мо/ZSM-5 и 4Мо/ZSM-5/1%С, синтезированных с использованием различных структурообразующих добавок, в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рис. 2.

Катализаторы, полученные с использованием БКА в процессе синтеза цеолита, характеризуются более высокой активностью и стабильностью, чем образцы, синтезированные с ГМДА. Максимальная конверсия метана (15,1%) наблюдается на катализаторе, полученном на основе цеолита с микро-мезопористой структурой (БКА), а минимальная (10,4%) – на катализаторе, приготовленном с использованием цеолита с микропористой структурой (ГМДА) (см. рис. 2). Катализаторы с микро-мезопористой структурой

характеризуются более высокой активностью, а также они обладают высокой стабильностью. В то же время можно отметить, что активность катализатора 4%Mo/ZSM-5/1%C (БКА) снижается более резко по сравнению с образцом 4%Mo/ZSM-5 (БКА) после 250 мин реакции.

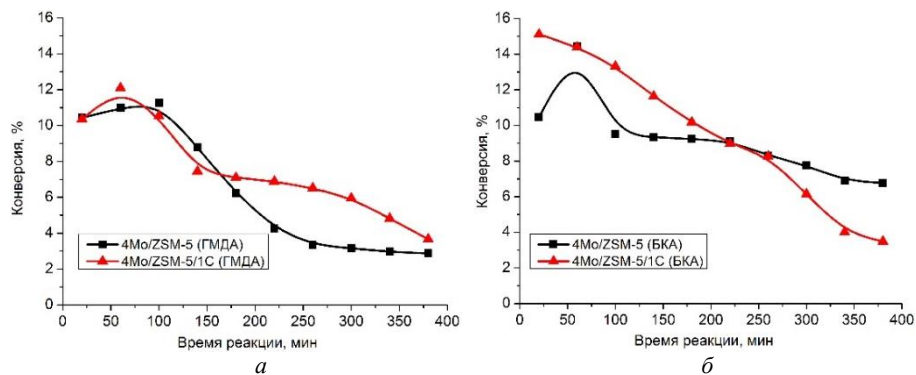


Рис. 2. Изменение конверсии метана со временем работы 4%Mo/ZSM-5 катализаторов, синтезированных с использованием ГМДА (а) и БКА (б), в процессе неокислительной конверсии метана

На рис. 3 показано изменение выхода продуктов превращения метана с течением времени работы исследуемых катализаторов. Анализ образующихся газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена, выход которых постоянно растет со временем протекания процесса. Наименьшее количество этана и этилена образуется на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (БКА). Для катализаторов 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА) и 4%Mo/ZSM-5/1%C (ГМДА) суммарный выход этана и этилена очень близок.

В составе жидких продуктов превращения метана содержатся только ароматические углеводороды, преимущественно бензол и нафталин, в значительно меньшем количестве присутствует толуол. Наибольший выход бензола наблюдается в первые 20–100 мин реакции на всех исследуемых катализаторах, после чего происходит постепенное снижение образования бензола. На катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%C (БКА) образуется наибольшее количество бензола, но со временем реакции выход бензола падает более резко, чем на образце 4%Mo/ZSM-5 (БКА). В начале процесса на катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%C (ГМДА) образуется наименьшее количество бензола, однако в ходе реакции выход бензола на этом образце снижается медленнее, чем на катализаторе 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА). Катализаторы, полученные на основе синтезированных с использованием БКА цеолитов, характеризуются более высоким выходом бензола на протяжении всего времени их испытания.

Катализаторы, полученные с использованием синтезированных с ГМДА цеолитов, характеризуются большим выходом нафталина по сравнению с образцами, приготовленными на основе цеолитов, синтезированных с БКА.

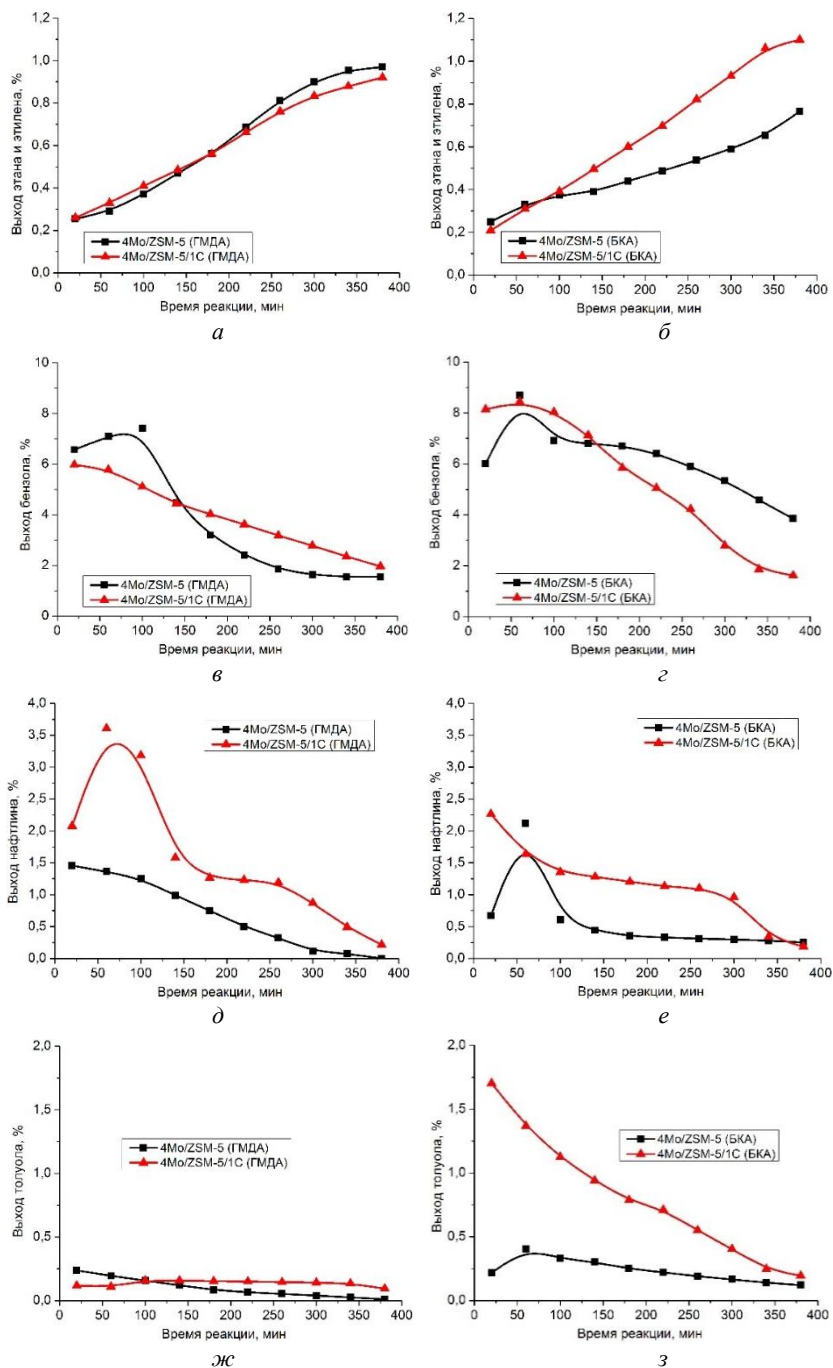


Рис. 3. Изменение суммарного выхода этана и этилена (*а, б*), бензола (*в, г*), нафталина (*д, е*) и толуола (*ж, з*) на катализаторах, полученных с использованием цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой

Наибольшее количество нафталина образуется на катализаторе 4%Mo/ZSM-5/1%C (ГМДА). После 140 мин реакции для всех катализаторов характерно плавное снижение выхода нафталина на протяжении последующего времени их испытания.

Наибольший выход толуола наблюдается на образце 4%Mo/ZSM-5/1%C (БКА), который в начале реакции примерно в 6 раз превышает этот показатель для других образцов. Катализаторы 4%Mo/ZSM-5 (ГМДА), 4%Mo/ZSM-5/1%C (ГМДА) и 4%Mo/ZSM-5 (БКА) характеризуются близкими значениями выхода бензола: ~ 0,2–0,3%.

Заключение

Исследовано влияние природы темплата (гексаметилендиамин, бикарбонат аммония, технический углерод), используемого при синтезе микро- и микро-мезопористых цеолитов, на их физико-химические и каталитические свойства, а также на свойства Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных на их основе. Показано, что добавка углерода не влияет на кристалличность и фазовый состав получаемых цеолитов. Технический углерод, добавленный в реакционную смесь в процессе синтеза цеолита, увеличивает объем его мезопор. При модифицировании цеолитов молибденом уменьшаются количество и сила их кислотных центров. Цеолит, полученный с ГМДА, характеризуется большей силой и меньшей концентрацией высокотемпературных кислотных центров по сравнению с образцом, синтезированным с БКА.

Каталитические свойства исследуемых катализаторов существенно зависят от природы темплатов, используемых в синтезе цеолитов. Катализаторы, полученные на основе синтезированных с БКА цеолитов, характеризуются более высокой активностью и стабильностью по сравнению с образцами, приготовленными с использованием синтезированных с ГМДА цеолитов. Добавка технического углерода в процессе синтеза цеолита с использованием ГМДА повышает стабильность работы катализатора 4%Mo/ZSM-5. Добавка технического углерода в процессе синтеза цеолита с применением БКА повышает активность катализатора 4%Mo/ZSM-5 первые 250 мин реакции. Катализаторы, полученные на основе синтезированных с БКА цеолитов, характеризуются более высокими выходами бензола и толуола. На катализаторах с микро-мезопористой структурой выход ароматических углеводородов выше, чем на образцах с микропористой структурой.

Проведенные исследования показали, что синтез цеолитов с микро-мезопористой структурой разработанным способом позволяет получить Mo-содержащие катализаторы на их основе, обладающие более высокой активностью и стабильностью в реакции дегидроароматизации метана по сравнению с микропористыми системами.

Список источников

1. Xu Y., Lin L. Recent advances in methane dehydroaromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // *Applied Catalysis A: General*. 1999. № 1-2 (188). P. 53–67. doi: 10.1016/S0926-860X(99)00210-0

2. Weckhuysen 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 // *Journal of Catalysis*. 1998. № 2 (175). P. 338–346. doi: 10.1006/jcat.1998.2010
3. Spivey J.J., Hutchings G. Catalytic aromatization of methane // *Chemical Society Reviews*. 2014. Vol. 43. P. 792–803. doi: 10.1039/c3cs60259a
4. Majhi S., Mohanty, P., Wang, H., Pant, K.K. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons : a review // *Journal of Energy Chemistry*. 2013. № 4 (22). P. 543–554. doi: 10.1016/S2095-4956(13)60071-6
5. Xu Y., Wang J., Suzuki Y., Zhang Z.-G. Effect of transition metal additives on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization under periodic CH₄–H₂ switch operation at 1073 K // *Applied Catalysis A: General*. 2011. № 409-410. P. 181–193. doi: 10.1016/j.apcata.2011.10.003
6. Lunsford J.H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. 2000. № 2-4 (63). P. 165–174. doi: 10.1016/S0920-5861(00)00456-9
7. Xu Y., Bao X., Lin L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions // *Journal of Catalysis*. 2003. № 1-2 (216). P. 386–395. doi: 10.1016/S0021-9517(02)00124-0
8. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system // *Petroleum Chemistry*. 2016. № 3 (56). P. 197–204. doi: 10.1134/S0965544116030105
9. Михайлов С.А. Металл-цеолитные катализаторы с мезопористой системой для процесса селективного превращения метана в ароматические углеводороды : дис. ... канд. хим. наук. М., 2017. 145 с.
10. Na K., Choi M., Ryoo R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. Vol. 166. P. 3–19. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.03.054
11. Schmidt I., Christensen C.H., Hasselriis P., Kustova M.Yu., Brorson V., Dahl S., Johannsen, K.; Christensen, C. H. Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005. Vol. 158. P. 1247–1254. doi: 10.1016/S0167-2991(05)80471-9
12. Liu H., Kan Q. Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization // *Applied Petrochemical Research*. 2017. № 7. P. 97–105. doi: 10.1007/s13203-017-0181-6
13. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 44 (125). P. 13370–13371. doi: 10.1021/ja037063c
14. Peng P., Gao H.-X., Yan Z.-F., Mintova S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *National Science Review*. 2020. № 11 (7). P. 1726–1742. doi: 10.1093/nsr/nwaa184
15. Shukla D.B., Pandya V. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1983. Vol. 44 (2). P. 147–154. doi: 10.1002/jctb.280440206
16. Брэг Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. : Мир, 1974. 778 с.
17. Velebna K., Hornacek M., Jorik V., Hudec P., Caplovicova M., Caplovic L. The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization of methane // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 212. P. 146–155. doi: 10.1016/j.micromeso.2015.04.001
18. Kim Y.-H., Borry R.W., Iglesia E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H–ZSM-5 catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. № 35-36. P. 495–509. doi: 10.1016/S1387-1811(99)00245-0

References

1. Xu, Y.; Lin, L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Applied Catalysis A: General*. 1999. 1–2 (188). 53–67. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00210-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00210-0)
2. Weckhuysen, 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. *Journal of Catalysis*. 1998. 2 (175). 338–346. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2010>
3. Spivey, J. J.; Hutchings, G. Catalytic aromatization of methane. *Chemical Society Reviews*. 2014. 43. 792–803. <https://doi.org/10.1039/c3cs60259a>
4. Majhi, S.; Mohanty, P.; Wang, H.; Pant, K. K. Direct conversion of natural gas to higher hydrocarbons: A review. *Journal of Energy Chemistry*. 2013. 4 (22). 543–554. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60071-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60071-6)
5. Xu, Y.; Wang J.; Suzuki Y.; Zhang Z.-G. Effect of transition metal additives on the catalytic stability of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization under periodic CH₄–H₂ switch operation at 1073 K. *Applied Catalysis A: General*. 2011. (409–410). 181–193. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.10.003>
6. Lunsford, J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catalysis Today*. 2000. 2–4 (63). 165–174. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00456-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00456-9)
7. Xu, Y.; Bao, X.; Lin, L. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions. *Journal of Catalysis*. 2003. 1–2 (216). 386–395. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00124-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00124-0)
8. Parkhomchuk, E. V.; Sashkina, K. A.; Parmon V. N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system. *Petroleum Chemistry*. 2016. 3 (56). 197–204. <https://doi.org/10.1134/S0965544116030105>
9. Mikhaylov, S. A. Metall-tseolitnyye katalizatory s mezaporistoy sistemoy dlya protsessa selektivnogo prevrashcheniya metana v aromatcheskiye uglevodorody [Metal-zeolite catalysts with a mesoporous system for the process of selective conversion of methane into aromatic hydrocarbons]: Dis. ... kand. khim. nauk. Moscow. 2017. 145 p.
10. Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. (166). 3–19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.03.054>
11. Schmidt, I.; Christensen, C. H.; Hasselriis, P.; Kustova, M. Yu.; Brorson, V.; Dahl, S.; Johannsen, K.; Christensen, C. H. Mesoporous zeolite single crystals for catalytic hydrocarbon conversion. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005. (158). 1247–1254. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(05\)80471-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(05)80471-9)
12. Liu, H.; Kan, Q. Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization. *Applied Petrochemical Research*. 2017. 7. 97–105. <https://doi.org/10.1007/s13203-017-0181-6>
13. Christensen, C. H.; Johannsen, K.; Schmidt, I.; Christensen, C. H. Catalytic Benzene Alkylation over Mesoporous Zeolite Single Crystals: Improving Activity and Selectivity with a New Family of Porous Materials. *Journal of the American Chemical Society*. 2003. 44 (125). 13370–13371. <https://doi.org/10.1021/ja037063c>
14. Peng, P.; Gao, H.-X.; Yan, Z.-F.; Mintova, S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts. *National Science Review*. 2020. 11 (7). 1726–1742. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwaa184>
15. Shukla, D. B.; Pandya V. Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 1983. 44 (2). 147–154. <https://doi.org/10.1002/jctb.280440206>
16. Breg, D. Tseolitovyye molekulyarnyye sita [Zeolite Molecular Sieves]; Moscow: Mir, 1974. 778 p.
17. Velebna, K.; Hornacek, M.; Jorík, V.; Hudec, P.; Caplovicova M.; Caplovic L. The influence of molybdenum loading on activity of ZSM-5 zeolite in dehydroaromatization

- of methane. Microporous and Mesoporous Materials. 2015. 212. 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.04.001>
18. Kim, Y.-H.; Borry, R. W.; Iglesia, E. Genesis of methane activation sites in Mo-exchanged H-ZSM-5 catalysts. Microporous and Mesoporous Materials. 2000. 35–36. 495–509. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00245-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00245-0)

Сведения об авторах:

Будаев Жаргал Байрович – аспирант, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: budaev17@mail.ru

Степанов Андрей Александрович – канд. хим. наук, мл. науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru

Коробицына Людмила Леонидовна – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотр. лаборатории каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Восмериков Александр Владимирович – д-р хим. наук, профессор, директор Института химии нефти СО РАН; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии, химический факультет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Budaev Zhargal Bairovich – Post-Graduate Student, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: budaev17@mail.ru

Stepanov Andrey Aleksandrovich – Ph.D. (Chemistry), Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru

Korobitsyna Lyudmila Leonidovna – Ph.D. (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Vosmerikov Alexander Vladimirovich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Head of the Macromolecular Compounds and Petrochemistry Department, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia. E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 15.05.2022; принята к публикации 17.05.2022
The article was submitted 15.05.2022; accepted for publication 17.05.2022