

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

6 (414)

**ҚАРАША – ЖЕЛТОҚСАН 2015 ж.
НОЯБРЬ – ДЕКАБРЬ 2015 г.
NOVEMBER – DECEMBER 2015**

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі
М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Мангашян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Башов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2015

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2015

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 6, Number 414 (2015), 30 – 40

NONOXIDATIVE CONVERSION MECHANISM OF METHANE AND NATURAL GAS INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON MOLIBDENUMCONTAINING CATALYSTS

B. T. Tuktin, L. B. Shapovalova

D. Sokolskii Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: ioce@ioce.kz

Keywords: mechanism, methane, natural gas, aromatic hydrocarbons, the catalyst.

Abstract: In this review there is information available in the scientific literature about the non-oxidative conversion mechanisms of methane and natural gas into aromatic hydrocarbons on molybdenum-containing catalysts, the structure and condition of the active centers, the role of the metal-promoter, the influence of acidic centers, the reasons for the appearance of induction period, the nature of the carbidic carbon deposits and others.

In particular, it is shown that the molybdenum-containing catalysts have bifunctional nature. Activation of the methane molecule occurs at the metal-containing active sites. The further transformations of intermediates occur with the acid sites of the zeolite.

The catalyst active surface is formed under the influence of the reaction medium during the induction period. In this time the structure and dispersion of centers providing activation of methane are stabilized. Also redox balance of the active phase of the catalyst component are arranged. On the other hand, the chemisorption of methane or natural gas components on active centers of the catalyst are accompanied by its molecule dissociation and the formation of carbon and C_xH_y-fragments take place. Moreover, the carbon on the surface of molybdenum catalysts exist in several forms, some of which blocked acidic sites in the zeolite channels, other are reduced metal active phase and is mainly localized to the external surface of the zeolite.

The formation of C-fragments is carried out on the most active centers of blocking dissociative direction CH₄-molecules, while reducing the methane conversion, and is lightening associative processes with the formation of aromatic compounds

УДК 541.128.13;665.644.26; 665.658.62

МЕХАНИЗМ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА И ПРИРОДНОГО ГАЗА В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова

Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: механизм, метан, природный газ, ароматические углеводороды, катализатор.

Аннотация. В обзоре представлены сведения, имеющиеся в научной литературе о механизме неокислительной конверсии метана и природного газа в ароматические углеводороды на молибденсодержащих катализаторах, структуре и состоянии активных центров, роли металла-промотора, влиянии кислотных центров, причинах появления индукционного периода, природе углеродистых отложений и др.

В частности, показано, что молибденсодержащие катализаторы конверсии метана имеют бифункциональную природу: активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита.

Во время индукционного периода, с одной стороны, под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции метана или компонентов природного газа на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и C_xH_y -фрагментов. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и, в основном, локализируются на внешней поверхности цеолита.

Образование C-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции CH_4 -молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений.

Эффективная утилизация природного газа (ПГ) остается одной из давних проблем в катализе. Метан является основным компонентом природного газа и его содержание в нем может достигать 95 % об. В последние годы рассматриваются различные маршруты, как прямые, так и косвенные конверсии метана в продукты нефтехимического синтеза. Очень большие запасы метана, которые часто находятся в отдаленных регионах, могли бы служить в качестве сырья для производства химических веществ и в качестве источника энергии. Хотя метан в настоящее время используется в таких важных отраслях как системы отопления домов и генерации водорода для синтеза аммиака, его потенциал для нефтехимии не реализован. Таким образом, природный газ будет приобретать все большее значение в качестве источника сырья для нефтехимического синтеза. Увеличение значимости C_1 -химии приведет к более широкому химическому использованию природного газа (метана) в качестве альтернативного сырья для нефтехимической промышленности, постепенно заменяя ресурсы сырой нефти [1-4].

Начиная с 90-х годов прошлого века проводятся исследования по прямому преобразованию CH_4 в бензол. Ароматизация (преобразование в ароматические углеводороды) метана является частью более широкой проблемы ароматизации алканов. Ароматизация алканов преследует двойную цель: получение высокооктанового жидкого топлива и отдельных ароматических углеводородов для нефтехимического синтеза [1-4].

Молекула метана очень устойчива и инертна. Расчеты показывают, что энергия диссоциации связей метана равна 398 ккал/моль. Преобразование молекул метана в молекулу бензола $6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$ высокоэндо термично ($\Delta H = 523 \text{ kJ/mol}$) и требует эффективных катализаторов и высоких температур. Лучшими катализаторами для процесса дегидроароматизации метана на данный момент являются моно- и полиметаллические Mo-содержащие системы, модифицированные цеолитами.

Механизм каталитического получения ароматических соединений из метана весьма сложен, процесс протекает в несколько стадий.

Исследования неокислительной конверсии CH_4 и природного газа (ПГ) в ароматические соединения, проводимые нами [5, 6] с использованием молибденсодержащих катализаторов, показали, что имеет место определенный индукционный период, в течение которого происходит поглощение значительного количества CH_4 (или ПГ). В это время наблюдается образование только небольших количеств водорода и CO, а на поверхности катализатора образуются углеродсодержащие структуры различного строения. И лишь спустя некоторое время появляются ароматические соединения. Наличие индукционного периода в процессе неокислительной конверсии метана отмечается многими исследователями [7-21]. Длительность индукционного периода в зависимости от природы составляющих катализатора и условий проведения опыта колеблется от 0,5 до нескольких часов.

С помощью методов электронной микроскопии и дифракции электронов нами [5,6] показано, что дисперсность, структура и состояние активных центров на поверхности Mo/Al_2O_3+ZSM существенно зависят от количества молибдена в составе катализатора. Так, на поверхности 1% Mo/Al_2O_3+ZSM присутствуют небольшие скопления плотных частиц с $D \approx 3,0-7,0$ нм и частицы с $D \approx 20,0$ нм, имеющие признаки прямоугольной огранки, идентифицированные как ϵ - MoO_3 и MoO_2 соответственно. Кроме того, на поверхности катализатора обнаружены скопления с диаметром от 7,0 до 200,0 нм, в состав которых входят частицы с диаметром $\approx 10,0-30,0$ нм. Дисперсность

3%Mo/Al₂O₃+ZSM катализатора значительно выше: на его поверхности преобладают агрегаты с 3,0-5,0 нм, состоящие из более мелких частиц. Имеются также единичные образования размером 10,0-5,0 нм. С помощью дифракции электронов установлено, что на поверхности преобладает молибден, окисленный до 4^x валентного состояния (MoO₂). Увеличение концентрации молибдена в составе катализатора до 5% приводит к снижению дисперсности структур. Их дисперсность колеблется в пределах 30,0-50,0 нм. В состав этих структур входят MoO₃, MoO_{2,5}(OH)_{0,5} и Mo(Si,Al)₂, MoSi₂, Mo₅Si₄, Mo₃Si, Al_{0,30}MoO₃, присутствие которых указывает на внедрение молибдена в кристаллическую структуру цеолита. Окисленные состояния молибдена в Mo/Al₂O₃+ZSM катализаторах обнаружены и в работах [2-21].

В соответствии с широко распространенной точкой зрения индукционный период может соответствовать восстановлению MoO_x-структур адсорбирующимся метаном в Mo₂C и/или MoO_xC_y, т.е. в частицы, которые впоследствии станут активными центрами для ароматизации. [2].

Методами XAFS и ТГ/ДТА/масс-спектрометрии найдено, что нанесенный на цеолит молибден находится в окисленном состоянии и при адсорбции метана превращается в наночастицы карбида молибдена Mo₂C (для связи Mo-C к.ч. = 1, R – 2,09 Å; для связи Mo-Mo к.ч. = 1; R = 2,98 Å). Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что наночастицы карбида молибдена тонко диспергированы на внешней поверхности и внутри кристаллитов HZSM-5 [22]

С использованием импульсной техники исследовали индукционный период ароматизации метана на Mo/HZSM-5 [7, 12]. Параллельно с этими исследованиями [12-20] показано, что во время индукционного периода происходит постепенное сокращение количества Mo⁶⁺-состояний. Углеродистые отложения, появляющиеся в результате разложения метана при его адсорбции, затем взаимодействуют с частично восстановленными состояниями молибдена, формируя активные центры реакции.

В обзоре [9] приводятся сведения об исследовании методами теории функционала плотности механизма адсорбции метана на катализаторе MoO₂/HZSM-5. Согласно расчетам, при взаимодействии метана с активным центром сначала образуется адсорбционный комплекс (рисунок 1, а), который затем диссоциирует на метильный фрагмент и водород. В адсорбционном комплексе геометрия молекулы метана почти не изменяется, но происходит поляризация связей С – Н. В переходном состоянии (рисунок 1, б) атом водорода метана (H_{dis}) находится между атомом углерода и атомом кислорода, связанным с молибденом. Для этой структуры характерна одна мнимая частота 1406 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям Н–СН₃ и О–Н. При диссоциации водород взаимодействует с кислородом, образуя ОН-группу, а метильная группа образует связь с атомом молибдена. Группы ОН и СН₃ образуют ковалентные связи с атомом Мо, стабилизируя продукт присоединения метана (рисунок 1, с).

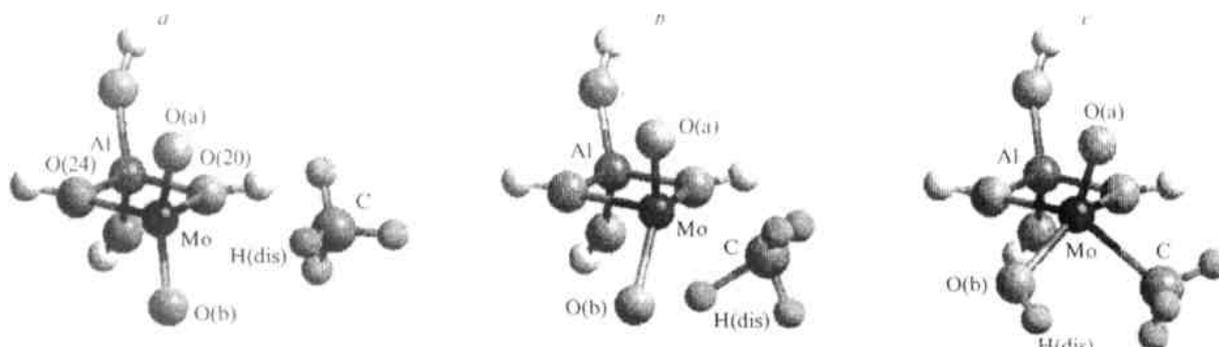


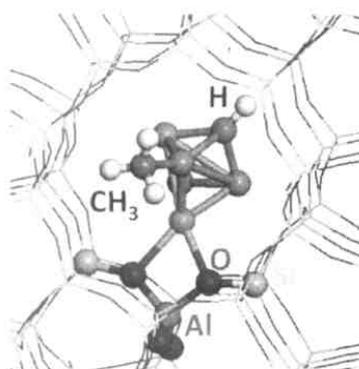
Рисунок 1 – Структуры кластерных моделей:

а – адсорбционный комплекс, б – переходное состояние, с- продукт присоединения метана

В работе [23] механизм активации метана на молибденсодержащих катализаторах был разработан на основе метода DFT. Предполагается, что метан активируется активном центре, состоящем из Mo-C пары поверхностных атомов (рисунок 2).

Активный центр расщепляет молекулу метана, адсорбированную из газовой фазы, одновременно стабилизируя фрагмент СН₃ на атоме молибдена и атом водорода на соседнем С-атоме

Рисунок 2 – Активация метана на Mo₄C₂-наночастице на поверхности ZSM-5



наночастицы. Этот механизм реакции был использован для сравнения активности наночастиц Mo_xC_y. Расчеты проводились для небольших кластерных моделей ZSM-5. Предварительные результаты показывают, что частицы Mo₂C с атомным отношением 2:1, имеют достаточно низкий активационный барьер, и, следовательно, более каталитически активны.

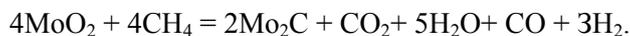
В обзоре [9] также сообщается, что активация метана происходит на Mo-содержащих центрах с выделением водорода в газовую фазу и образованием поверхностных частиц CH_x. Затем продукты их димеризации (C₂H_y) олигомеризуются на БКЦ цеолита с образованием бензола и нафталина.

В ряде случаев на начальном этапе работы катализатора (индукционный период) происходит его активация (формирование активной фазы). На этом этапе оксид MoO₃, образовавшийся при прокаливании катализатора в окислительной атмосфере, восстанавливается с образованием карбида молибдена:



В соответствии с результатами [25], во время индукционного периода в начальной стадии реакции MoO₃, находящийся на поверхности и в каналах HZSM-5, сначала восстанавливается до Mo₂C и/или MoO₂ метаном. Затем метан диссоциирует на Mo-активных центрах Mo₂C, образуя поверхностные разновидности углеродсодержащих частиц, таких как CH_x, которые олигомеризуются на ZSM-5-подложке, имеющей подходящие кислотные центры для получения ароматических углеводородов. Когда MoO₃ начинает преобразовываться в Mo₂C, количество кислородсодержащих частиц, таких как CO и CO₂, резко уменьшается (выход CO₂ падает почти до нуля) и количество высших углеводородных продуктов постепенно увеличивается [25].

Исследование индукционного периода неокислительной конверсии метана методом TPSR показало [11], что восстановление оксида молибдена метаном протекает в две стадии:



Увеличение содержания молибдена приводит к повышению температуры восстановления оксида молибдена, что связано с наличием более крупных Mo-содержащих частиц, восстановление которых требует более жестких условий. На поверхности работающего катализатора методом РФЭС in situ показано сосуществование Mo₂C и MoO₃ [26].

Авторы [27, 28] считают, в активации участвуют кислотные центры цеолита, входящего в состав катализатора. Так же полагают, что индукционный период лимитируется наиболее медленной стадией



Затем имеет место квазиравновесное образование этилена с последующей рекомбинацией его в бензол по реакции $3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$, более тяжелые ароматические углеводороды и необратимое образование углерода, отравляющего катализатор (рисунок 3):

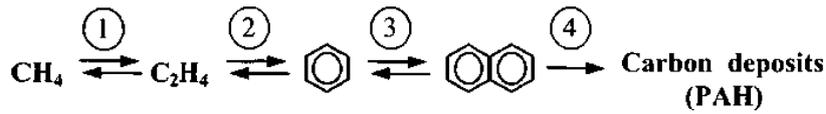


Рисунок 3 – Схема основных этапов конверсии метана

В [29] также считают, что активация метана происходит на кислотных центрах катализатора (рисунок 4) с последующей дегидрогенизацией и образованием CH_3 -фрагментов

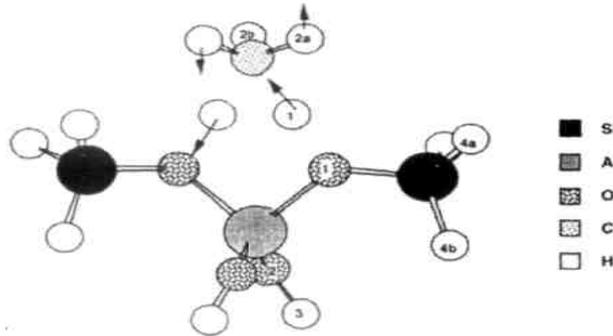


Рисунок 4 – Процесс адсорбции метана на кислотном центре катализатора. Стрелки указывают на основные направления векторов смещения вдоль координаты реакции

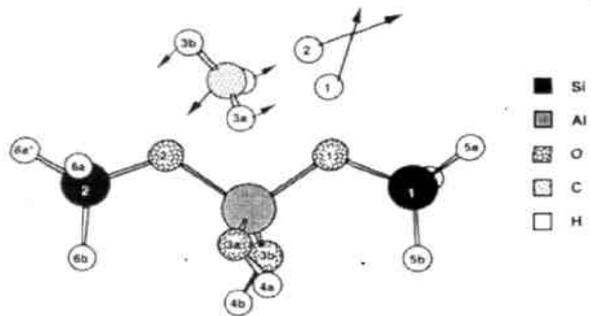


Рисунок 5 – Процесс дегидрогенизации метана на кислотном центре катализатора. Стрелки указывают на основные направления векторов смещения вдоль координаты реакции

Согласно схеме на рисунке 5 атом углерода координирован на базовом атоме кислорода (O_2) кластера цеолита. В результате образуется комплекс CH_3 -цеолит.

Бифункциональный механизм неокислительной конверсии метана на $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторах с участием Mo -содержащих центров и БКЦ является наиболее общепринятым в последних работах [11, 19, 20, 23, 30, 31]. В этом случае активация метана происходит на Mo -содержащих центрах с выделением водорода в газовую фазу и образованием (CH_x) -поверхностных частиц (рисунок 6, а). Затем продукты их димеризации (C_2H_y) олигомеризуются на БКЦ цеолита с образованием бензола и нафталина (рисунок 6, б)

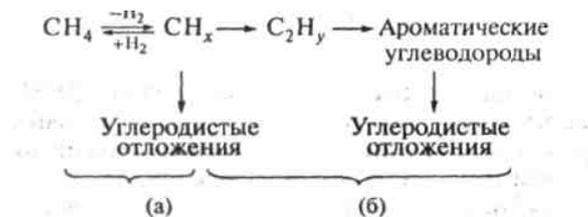
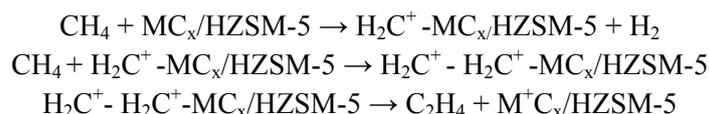


Рисунок 6 – Схема механизма реакции дегидроароматизации метана [30, 31]

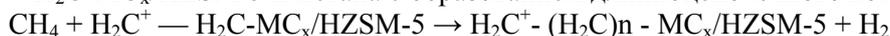
В обзоре [9] приведены предполагаемые схемы механизма активации метана:



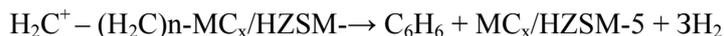
Образующийся этилен превращается в бензол в порах цеолита ZSM-5

$$3\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2$$

Возможен альтернативный путь ароматизации, включающий процесс олигомеризации интермедиата $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{H}_2\text{C} - \text{MC}_x/\text{HZSM-5}$ и метана с образованием длинноцепочечного комплекса:



Далее в порах цеолита возможна ароматизация образующегося длинноцепочечного комплекса:



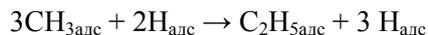
Однако следует отметить, что высокая кислотность катализаторов способствует усилению адсорбции CH_x и образованию длинноцепочечных углеводородных структур, но уменьшает селективность по ароматическим углеводородам.

Активация метана с последующим образованием связи C–C была изучена методом функционала плотности на поверхности (001) β - Mo_2C . Из четырех рассмотренных моделей для адсорбции молекулы метана на поверхности Mo_2C две являются стабильными и имеют одинаковые структуры с энергией адсорбции равной -289 кДж /моль. При этом метан диссоциативно адсорбируется с образованием частиц CH_3 и H [9].

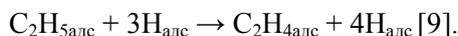
При адсорбции двух молекул метана каждая диссоциирует на $\text{CH}_{3\text{адс}}$ и $\text{H}_{\text{адс}}$ независимо друг от друга:



При сближении двух метильных фрагментов формируется связь C–C и образуются поверхностные частицы $\text{H}_{\text{адс}}$ и $\text{C}_2\text{H}_{5\text{адс}}$:



Отщепление одного из атомов водорода частицы $\text{C}_2\text{H}_{4\text{адс}}$ приводит к образованию C_2H_4 , связанного с Mo_2C двумя связями:



Исходя из анализа экспериментально полученных кинетических зависимостей и литературных данных, авторами [32] предложена следующая совокупность химических реакций, протекающих при неокислительной конверсии природного газа в ароматические углеводы: дегидрирования, крекинга, олигомеризации, диспропорционирования, дегидроциклизации, дегидро-циклоолигомеризации (ароматизации), алкилирования, конденсации и коксообразования, которые представлены в следующем общем виде (рисунок 9):

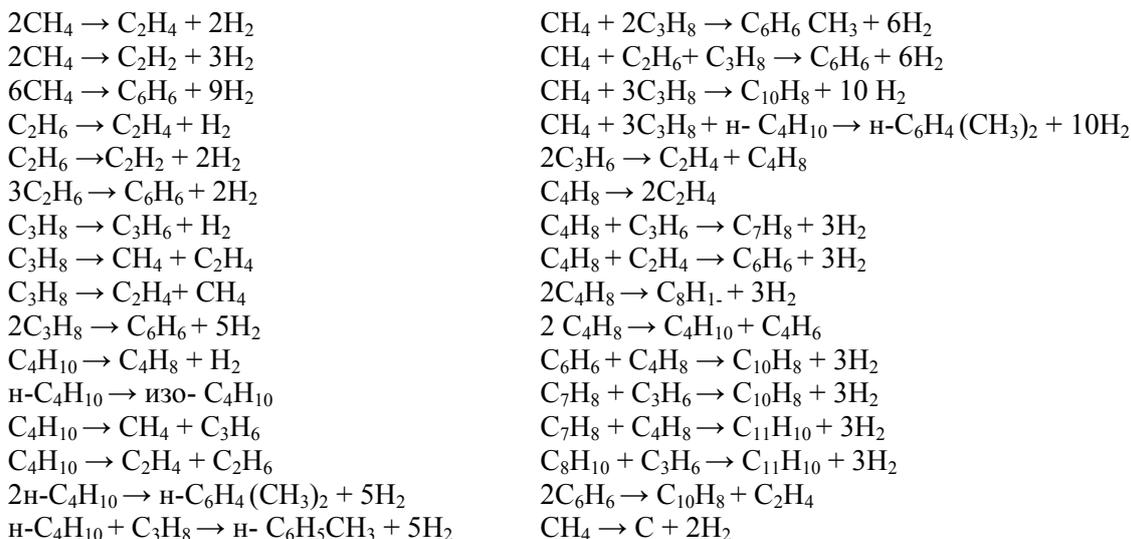


Рисунок 9 – Схема механизма превращения компонентов природного газа в условиях его неокислительной конверсии

Таким образом, Mo/ZSM-5 катализатор конверсии метана имеет бифункциональную природу: активация молекулы метана происходит на активных центрах, содержащих металл, а дальнейшие превращения промежуточных продуктов протекают с участием кислотных центров самого цеолита

Следует отметить, что в настоящее время в процессе неокислительной конверсии метана и природного газа используют преимущественно биметаллические молибденсодержащие катализаторы Mo-M/цеолит+Al₂O₃. (M= Ni, W, Co и др.). Биметаллические цеолитсодержащие системы обладают полифункциональными свойствами, так как на активных центрах, содержащих частицы Mo, происходит активация молекул метана, на M-содержащих активных центрах – дегидрирование присутствующих в природном газе предельных углеводородов C₂–C₅, а также образующихся промежуточных продуктов, на кислотных центрах самого цеолита – олигомеризация и дегидроциклизация интермедиатов с образованием ароматических соединений. Вероятно, такое сочетание свойств высококремнеземного цеолита и вводимых в него металлов приводит к получению наиболее эффективного катализатора [6, 10, 33-38].

Согласно [38] роль металла промотора, по-видимому, связана со следующими функциями: во-первых, он регулирует степень восстановления MoO₃ по реакции $M^{n+} + Mo^{6+} \leftrightarrow M^{m+} + Mo^{5+}$ и тем самым препятствует образованию малоактивной фазы Al₂(MoO₄)₃; во-вторых, он снижает скорость образования кокса за счет своей повышенной гидрирующей способности. Например, в катализаторах Ni- Mo/ZSM-5 при контакте с метаном образуются частицы различной природы: кластеры Mo (размеры ~1 нм) внутри каналов цеолита, частицы карбида молибдена (5–30 нм) на внешней поверхности цеолита и частицы Ni-Mo-сплава, на которых в условиях реакции происходит рост углеродных нитей. Частицы Mo и Ni имеют размеры до 50 нм, хотя в катализаторе обнаружены и более мелкие частицы. Оксид молибдена (VI) имеет сравнительно низкую температуру плавления (795°C), вследствие чего на стадии прокаливания образцов при приготовлении катализаторов создается повышенное давление его паров. Конденсация паров MoO₃ приводит к проникновению молибдена во внутренние каналы цеолита и образованию дисперсных двумерных частиц, распределенных на поверхности цеолита. Вполне вероятно, что в ходе реакции с метаном при 750°C внутри каналов ZSM-5 формируются кластеры Mo-Ni/ Кроме того, при взаимодействии молибдена с частицами никеля на поверхности цеолита могут образоваться инициированные никелем частицы карбида Mo, а также частицы Ni-Mo-сплава различного состава (менее 5 ат % Ni), на которых происходит рост нитевидного углерода.

Ранее авторами [38] было показано, что кластеры внутри каналов обуславливают стабильную работу молибденсодержащих катализаторов и ароматизацию метана. При этом кластеры Mo активируют метан, а стадии превращения промежуточных продуктов в бензол идут на бренстедовских кислотных центрах цеолита или внутри каналов, или на его внешней поверхности

Исследования [5, 6] показали, что существенное значение для производительности катализатора имеет соотношение льюисовских и бренстедовских кислотных центров, структура каналов цеолита, состояние и расположение M-центров

Активность кислотных центров и дисперсность цеолитсодержащих катализаторов в значительной степени зависят от природы компонентов. Кислотные характеристики Mo/Al₂O₃+HZSM катализатора исследованы методом температурно-программированной десорбции аммиака. Методом ТПД показано, что аммиак на монометаллическом молибденсодержащем катализаторе адсорбируется в трех формах. Слабо адсорбированный аммиак десорбируется с $t_{max}=160^{\circ}C$, более прочно связанный аммиак десорбируется при $t_{max}= 200-350$ и $450^{\circ}C$. Количество их – 14,17, 6,49 и $10,36 \cdot 10^{-4}$ моль NH₃/г катализатора соответственно. Суммарная кислотность равна $31,02 \cdot 10^{-4}$ моль NH₃/г катализатора.

Введение кобальта в состав Mo/Al₂O₃+HZSM меняет кислотные характеристики катализатора: температурные максимумы десорбции аммиака смещаются в область более высоких значений до 195, 220-370 и 460 °C. Количество NH_{3,адс} составляет $11,55 \cdot 10^{-4}$ (195°C), $5,42 \cdot 10^{-4}$ (220-370°C), и $9,88 \cdot 10^{-4}$ (460°C) моль NH₃/г катализатора. Суммарное количество аммиака, десорбирующегося с поверхности Mo-Co /Al₂O₃+HZSM-катализатора, равно $26,85 \cdot 10^{-4}$ моль NH₃/г катализатора, т.е. несколько ниже, чем для Mo/Al₂O₃+HZSM.

Эти результаты согласуются с данными ИК – спектроскопии молекулы-зонда CO. В ИК-спектрах оксида углерода, хемособированного на поверхности Mo/Al₂O₃+HZSM катализатора

при 250°C, имеются п.п. 2155 и 2120 см^{-1} , относящиеся к CO, линейно адсорбированному на M^{nt} -центрах, которые могут работать как льюисовские кислотные центры. При повышении температуры адсорбции CO на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$ до 350 °C наблюдается смещение п.п. 2195, 2140 см^{-1} .

В ИК-спектрах молекулы – зонда CO, хемосорбированной на поверхности биметаллического $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZSM}$ катализатора при 250°C, имеются интенсивные п.п. при 2150 и 2125 см^{-1} – характеризующие линейную адсорбцию CO на M^{nt} - центрах. При повышении температуры адсорбции CO на $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{HZSM}$ до 350 °C происходит смещение п.п. до 2160 и 2135 см^{-1} . и наблюдается снижение их интенсивности. После вакуумирования в ИК-спектре обнаружены п.п. 3600-3000, 2900-2800, 1600 и 1080 см^{-1}

Таким образом, модифицирование 3% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$ - катализатора введением кобальта, меняет кислотные характеристики монометаллической системы, повышая активность и продолжительность времени стабильной работы в процессе неокислительной конверсии метана

Сравнение результатов, полученных при исследовании процесса ароматизации метана на монометаллическом 3% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$ и биметаллическом 3% $\text{Mo-0,5\%Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 +\text{ZSM}$ - катализаторах, показывает, что модифицирование монометаллического молибденсодержащего катализатора введением кобальта, повышает его активность и продолжительность времени стабильной работы.

В последнее время особое внимание уделяется исследованию природы углеродистых отложений, образующихся в процессе работы молибденсодержащих катализаторов. Общеизвестно, что зауглероживание катализаторов является главной причиной их дезактивации [39-43]. Во время адсорбции метана на поверхности катализатора в условиях его неокислительной конверсии образуются различные углеродсодержащие структуры.

Установлено [7], что часть углеродистых отложений связана с брэнстедовскими кислотными центрами цеолита, а другая часть – это углерод, ассоциированный с карбидом либо с иными соединениями молибдена, в которых молибден частично восстановлен.

Механизм образования углеродных нитей детально изучен в работе [39]. Показано, что частица металла или сплава при взаимодействии с углеводородом катализирует рост углерода через стадию образования мегастабильных карбидов на активном участке поверхности частицы. Распад карбида дает металл и атомы углерода, которые диффундируют к тыльной стороне частицы, где образуется графитоподобная фаза. Согласно этому механизму фронтальная поверхность частицы металла или сплава сохраняет каталитическую активность длительное время, несмотря на накопление углерода.

В основном различают несколько типов углеродистых отложений [30, 43]. Так, по данным РФЭС можно выделить три типа углерода. Это карбидный углерод в составе Mo_2C (C_{1s} 282,7 eV), углерод (C_{1s} 283,2 эВ) в составе углеродистых отложений предграфитного типа (sp тип, обедненный водородом) и углерод (C_{1s} 284,6 эВ) в составе углеродистых отложений со структурой графита. Углеродистые отложения с преимущественно с SP-гибридизацией формируются на внешней поверхности цеолита, а графитный тип — внутри каналов цеолита. Во время процесса неокислительной конверсии метана, в основном, увеличивается количество углерода предграфитного типа с SP-гибридизацией. Углерод SP-типа постепенно захватывает как поверхности цеолита, так и фазу Mo_2C во время активации метана и отвечает за дезактивацию катализатора. Количество углеродистых отложений возрастает с увеличением продолжительности и температуры процесса. В ходе реакции происходит увеличение углеродистых отложений, локализованных на внешней поверхности цеолита. С увеличением продолжительности реакции содержание водорода в углеродистых отложениях снижается. Дезактивация катализатора усиливается.

Таким образом, с одной стороны, во время индукционного периода под воздействием реакционной среды формируется поверхность катализатора, т.е. устанавливается определенное окислительно-восстановительное равновесие компонентов активной фазы, стабилизируется структура и дисперсность центров, обеспечивающих активацию метана. С другой стороны, при хемосорбции метана (или компонентов природного газа) на активных центрах катализатора имеет место диссоциация его молекулы с образованием углерода и C_xH_y -фрагментов. Причем, углерод на поверхности молибденсодержащих катализаторов существует в нескольких формах, одни из которых блокируют кислотные центры в каналах цеолита, другие – восстанавливают кластеры металлов активной фазы и, в основном, локализуются на внешней поверхности цеолита.

Образование С-фрагментов осуществляется на наиболее активных центрах, блокируя диссоциативное направление адсорбции CH_4 – молекул, при одновременном снижении конверсии метана, и способствует усилению ассоциативных процессов с образованием ароматических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lunsford J. H. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century // *Catalysis Today*. - 2000. - Vol. 63. - P. 165–174.
- [2] Skutil L, Taniowski M. Some technological aspects of methane aromatization (direct and via oxidative coupling) // *Fuel Processing Technology*. - 2006. - Vol. 87. - P. 511–521.
- [3] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. Nonoxidative activation of methane // *Catalysis reviews*. - 2003. - Vol. 45, № 1. - P. 151–203.
- [4] Госсен Л. П., Величкина Л. М. Экологические проблемы использования нефтегазовых запасов и получения высококачественных нефтепродуктов // *Нефтехимия*. - 2012. - Т. 52, -№ 2. - С. 154-158
- [5] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Комашко Л.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на монометаллических молибденосодержащих катализаторах // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. - 2013. - № 6. - С. 40-45.
- [6] Туктин Б., Шаповалова Л.Б., Егизбаева Р.И., Шаповалов А.А. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах, промотированных цеолитом ZSM // *Известия НАН РК. Серия химия и технология*. - 2013. - № 6. - С. 46-51
- [7] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. Study on the induction period of methane aromatization over $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$: partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit // *Catal. Lett.* - 1999. - Vol. 57. - P. 95–102.
- [8] Weckhuysen B.V., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Catalytic Conversion of Methane into Aromatic Hydrocarbons over Iron Oxide Loaded ZSM-5 Zeolites // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1997. - Vol. 36, -№ 2. - P. 55-62.
- [9] Мамонов Н.А., Фадеева Е.В., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н., Кустов Л.М., Алхимов С.А. Металл-цеолитные катализаторы дегидроароматизации метана // *Успехи химии* - 2013. - Т. 82, № 6. - P. 567-585.
- [10] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. Methane conversion into aromatic hydrocarbons over $\text{Ag-Mo}/\text{ZSM-5}$ catalysts // *Reaction kinetics and catalysis letters*. - 2011. - Vol. 52, -№ 3. - P. 427-433.
- [11] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. On the induction period of methane aromatization over Mo-based catalysts // *J. Catal.* - 2000. - Vol. 194. - P. 105–114
- [12] Solymosi F., Erdohelyi A., Szoke A. Dehydrogenation of methane on supported molybdenum oxides - formation of benzene from methane // *Catal. Lett.* - 1995. - Vol. 32. - P. 43-53.
- [13] Solymosi F., Szoke A., Cserenyi J. Conversion of methane to benzene over Mo_2C and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{ZSM-5}$ catalysts // *Catal. Lett.* - 1996. - Vol. 39. - P. 157–161.
- [14] Szoke A., Solymosi F. Selective oxidation of methane to benzene over $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{ZSM-5}$ catalysts // *Appl. Catal. A-Gen.* - 1996. - Vol. 142. - P. 361–374.
- [15] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts // *J. Catal.* - 1997. - Vol. 165. - P. 150–161.
- [16] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. Generation and reactions of CH_2 and C_2H_5 species on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ surface // *J. Catal.* - 1999. - Vol. 185. - P. 160–169.
- [17] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A. Formation and reactions of CH_3 species over $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ surface // *Catal. Lett.* - 1999 - Vol. 57. - P. 103–107.
- [18] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Catalytic conversion of methane to benzene over $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ // *Top. Catal.* - 1996. - Vol. 3. - P. 289–297.
- [19] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Characterization of a $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ catalyst for the conversion of methane to benzene // *J. Catal.* - 1997. - Vol. 169. - P. 347–358.
- [20] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. Conversion of methane to benzene over transition metal ion ZSM-5 zeolites - I. Catalytic Characterization // *J. Catal.* - 1998. - Vol. 175. - P. 338–346.]
- [21] Heng Liu, Jing Hu, Zhifang Li, Shujie Wu, Lulu Liu, Jingqi Giki, Qiubin Kan. Synthesis of zeolite IM-5 under rotating and static conditions and the catalytic performance of $\text{Mo}/\text{H-IM-5}$ catalyst in methane non-oxidative aromatization // *Кинетика и катализ*. - 2013. - Т. 54. - № 4. - С.466-473
- [22] Шетиан Л., Линшенг В., Рюнтиро О., Масару И.: Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ в присутствии добавок CO/CO_2 // *Кинетика и катализ*. - 2000. - Т. 41, № 1. - С.148-160
- [23] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. Structure of Mo_2C_x and Mo_4C_x molybdenum carbide nanoparticles and their anchoring site on ZSM-5 zeolite // *J. Phys. Chem.* -2014. -N 118. -P. 4670-4679
- [24] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on $\text{Mo}/\text{H-ZSMo}$: Structure of molybdenum species in working catalysts // *J. Phys. Chem. B*. - 2001. Vol. 105. - № 2. -P. 506-513.
- [25] Bingsi L., Yong Y., Abdelhamid S. Non-oxidative dehydroaromatization of methane over Ga-promoted $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ -based catalysts // *Applied Catalysis A: General* - 2001. - Vol. 214. - P. 95-102
- [26] Chen H.Y., Tang S., Zhong Z.Y., Lin J., Tan K.L. XPS and FTIR Studies of $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ Catalysts for Nonoxidative Conversion of Methane to Aromatics // *Surface Review and Letters*. - 2001. - Vol. 8. -P. 627-63
- [27] Lin Li, . Borry R.W., Iglesia E. Design and optimization of catalysts and membrane reactors for the non-oxidative conversion of methane // *Chemical Engineering Science* - 2002. - Vol.57 - P. 4595-4604

- [28] Anggoro d.D., Amin N.A.S. Methane to Liquid Fuels over Metal Loaded HZSM-5 Catalyst// J. of Sustainable Energy & Environment – 2011. – № 2. - P.57-59
- [29] Blaszkowski S.R., Jansen A. P. J., Nascimento M. A. C., van Santen R. A. Density Functional Theory Calculations of the Transition States for Hydrogen Exchange and Dehydrogenation of Methane by a Brønsted Zeolitic Proton// J. Phys. Chem. - 1994, – Vol. 98, – P. 12938-12944
- [30] Исмагилов З.Р., Матус Б.В., Керженцев М.А., Цикоца Л.Т., Исмагилов И.З. Конверсия метана в ценные продукты в присутствии наноструктурированных Mo/ZSM-5- катализаторов // Нефтехимия. - 2011. - Т. 51, – № 3. - С. 186-198.
- [31] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Tsikoza L.T. Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: achievements and perspectives // Energy Environ. Sci., – 2008, -№ 1, -P. 526-541
- [32] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В. Изучение кинетических закономерностей превращения компонентов природного газа в ароматические углеводороды // Нефтехимия . – 2011. – №1. – С.34-37.
- [33] Корови́цына Л. Л., Козлов В. В., Восмери́ков А. В. Неокислительная конверсия метана на Мо-содержащих цеолитах // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. -2014. -Т. 325. -№ 3. С. 71-77.
- [34] Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В., Корови́цына Л.Л. Арбузова Н.В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на W-содержащих пентасилах // Кинетика и катализ. - 2007. - Т. 48, № 3. - С. 432-437.
- [35] Восмери́кова Л. Н., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Превращение природного газа в жидкие продукты на биметаллических цеолитных катализаторах // Химическая технология – 2007.-Т. 8. -№ 12. – С.554-558
- [36] Восмери́кова Л. Н., Ечевский Г.В. Восмери́ков А.В.. Неокислительная конверсия природного газа в на W-содержащих цеолитах типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - № 12.- С.34-39
- [37] Kusmiyatf, Amien N.A.S., Siswanto W.A.. Highly active W-H₂SO₄/HZSM-5 catalyst for direct conversion of methane into aromatic // Reaktor. – 2007.-Vol. 11. – No.2, – P. 61-65
- [38] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Корови́цына Л.Л., Ечевский Г.В., Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Журавков С.П. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на Ni–MO/ZSM-5 катализаторах // Кинетика и катализ. - 2009. - Т. 50, № 5. - С. 755-763.
- [39] Восмери́ков А.В., Зайковский В.И., Корови́цына Л.Л., Козлов В.В., Арбузова Н.В., Журавков С.П. Исследование конверсии метана в ароматические углеводороды на катализаторах Ag–Mo/ZSM-5 // Кинетика и катализ. - 2011. - Т. 52, № 3. - С. 438-444.
- [40] Martins R. L., Schulmal M. Activation of Methane on NiO Nanoparticles with Different Morphologies // Braz. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 25. – № 12. – P. 2399-2408.
- [41] Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В., Корови́цына Л.Л., Барбашин Я.Е. Дезактивация Мо-содержащих цеолитов в процессе неокислительной конверсии метана // Кинетика и катализ. - 2005. - Т. 46, -№ 5. - С. 769-772
- [42] Козлов В.В., Барбашин Я.Е., Корови́цына Л.Л., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В. Исследование дезактивации W/H-ZSM-5 катализатора в процессе дегидроароматизации метана // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2007. - № 8. – С.32-35.
- [43] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. Characterization of surface carbon formed during the conversion of methane to benzene over Mo/H-ZSM-5 catalysts // Catal. Lett. – 1998. N 52. – P. 31-36].

REFERENCES

- [1] Lunsford J. H. *J.Catalysis Today*. **2000**, 63, 165–174. (in Eng).
- [2] Skutil L, Taniewski M. *J. Fuel Processing Technology*. **2006**, 87, 511–521. (in Eng).
- [3] Tushar V., Choudhary T.V., Aksoylu E. *J. Catalysis reviews*. **2003**, 45, 1, P. 151–203. (in Eng).
- [4] Hossen L.P., Velichkina L.M. *J. Neftechmia*. **2012**, 52, 2, 154-158. (in Eng).
- [5] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Komashko L.V. *J. Izvestia NAN RK, seria himia i tehnologia*, **2013**, 6, 40-45. (in Russ).
- [6] Tukhtin B., Shapovalova L.B., Egizbaeva R.I., Shapovalov A.A. *J. Izvestia NAN RK, seria himia i tehnologia*. **2013**, 6, 46-51. (in Russ).
- [7] Jiang H., Wang L.S., Cui W., Xu Y.D. *J. Catal. Lett.* **1999**, 57, 95–102. (in Eng).
- [8] Weckhuysen B.V., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2, 55-62. (in Eng).
- [9] Mamonov N.A., Fadeeva E.V., Grigoriev D.A., Mihailov M.N., Kustov L.M., Alhimov C.A. *J.Uspehi himii*. **2013**, 82, 6, 567-585. (in Russ).
- [10] Vosmerikova A.V., Zaikovskii V.I., Kozlov V.V. *J.Reaction kinetics and catalysis letters*. **2011**, 52, 3, 427-433. (in Eng).
- [11] Ma D., Shu Y.Y., Cheng M.J., Xu Y.D., Bao X.H. *J. Catal.* **2000**, 194, 105–114 (in Eng).
- [12] Solymosi F., Erdohelyi A., Szoke A. *J.Catal. Lett.* **1995**, 32, 43-53. (in Eng).
- [13] Solymosi F., Szoke A., Cserenyi J. *J.Catal. Lett.* **1996**, 39, 157–161. (in Eng).
- [14] Szoke A., Solymosi F. *J. Appl. Catal. A-Gen.* **1996**, 142, 361–374. (in Eng).
- [15] Solymosi F., Cserenyi J., Szoke A., Bansagi T., Oszko A. *J. Catal.* **1997**, 165, 150–161. (in Eng).
- [16] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A., Horvath I. *J. Catal.* **1999**, 185, 160–169. (in Eng).
- [17] Solymosi F., Bugyi L., Oszko A. *J.Catal. Lett.* **1999**, 57, 103–107. (in Eng).
- [18] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. *J.Top. Catal.* **1996**, 3, 289–297. (in Eng).
- [19] Wang D.J., Lunsford J.H., Rosynek M.P. *J. Catal.* **1997**, 169,347–358. (in Eng).
- [20] Weckhuysen B.M., Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H. *J. Catal.* **1998**, 175, 338–346. (in Eng).
- [21] Heng L., Jing H., Zhifang L., Shujie W., Lulu Liu, Jingqi G., Qiubin K. *Kinetika i kataliz.* **2013**, 54, 4, 466-473 (in Russ).
- [22] Shetian L., Lisheng V., Runtiro O., Masaru I. *Kinetika i kataliz.* **2000**, 41, 1, 148-160 (in Russ).
- [23] Gao J., Zheng Y., Joannis J., Tang Y., Wachs I.E., Podkolozin S.G. *J.Phys. Chem.* **2014**, 118, 4670-4679

- [24] Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. *J. Phys. Chem. B*. **2001**, 105, 2, 506-513. (in Eng).
- [25] Bingsi L., Yong Y., Abdelhamid S. *J. Applied Catalysis A: General*. **2001**, 214, 95-102 (in Eng).
- [26] Chen H.Y., Tang S., Zhong Z.Y., Lin J., Tan K.L. *J. Surface Review and Letters*. **2001**, 8, 627-634 (in Eng).
- [27] Lin Li., Borry R.W., Iglesia E.. *J. Chemical Engineering Science*. **2002**, 57, 4595-4604. (in Eng).
- [28] Anggoro d.D., Amin N.A.S.. *J. of Sustainable Energy & Environment*, 2011, 2, 57-59. (in Eng).
- [29] Blaszkowski S. R., Jansen A. P. J., Nascimento M. A. C., van Santen R. A.. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12938-12944. (in Eng).
- [30] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Kerjensev M.A., Tsikoza L.T. *J. Nefehimia*. **2011**, 51, 3, 186-198. (in Russ).
- [31] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Tsikoza L.T. *J. Energy Environ. Sci.*, **2008**, 1, 526-541. (in Eng).
- [32] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., *J. Nefehimia*. **2011**, 1, 34-37. (in Russ).
- [33] Korobisina L.L., Kozlov V.V., Vosmerikov A.V.. *J. Izvestia Tomskogo politehnicheskogo universiteta/ Himia i himichskie tehnologii*. **2014**, 325, 3, 71-77 (in Russ).
- [34] Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobisina L.L., Arbuzova N.V. *J. Kinetika i kataliz*. **2007**, 48, 3, 432-437. (in Russ).
- [35] Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., *J. Himichskaja tehnologia*. **2007**, 8, 12, 554-558. (in Russ).
- [36] Vosmerikova L.N., Echevskii G.V., Vosmerikova A.V.. *J. Nefehimia i neftepererabotka*. **2008**, 12, 34-39. (in Russ).
- [37] Kusmiyatf, Amien N.A.S., W.A. Siswanto W.A.. *J. Reaktor*. 2007, 11,2, 61-65. (in Eng).
- [38] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobisina L.L., Echevskii G.V., Kozlov V.V., Barbashin A. E., Juravkov S.P. *J. Kinetika i kataliz*. **2009**, 50, 5, 755-763. (in Russ).
- [39] Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I., Korobisina L.L., Kozlov V.V. Arbuzova N.V., Juravkov S.P.. *J. Kinetika i kataliz*. **2011**, 52, 3, 438-444. (in Russ).
- [40] Martins R. L., Schmal M. *J. Braz. Chem. Soc*. **2014**, 25, 12, 2399-2408. (in Eng).
- [41] Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobisina L.L., Barbashin A. E.. *Kinetika i kataliz*. **2005**, 46, 5, 769-772. (in Russ).
- [42] Kozlov V.V., Barbashin A. E., Korobisina L.L., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V. *Nefehimia i neftepererabotka*. **2007**, 8, 32-35. (in Russ).
- [43] Weckhuysen B.M., Rosynek M.P., Lunford J.H. *J. Catal. Lett*. **1998**, 52, 31-36. (in Eng).

МОЛИБДЕНҚҰРАМДЫ КАТАЛИЗАТОРЛАРДА ТАБИҒИ ГАЗ БЕН МЕТАНДЫ АРОМАТТЫ КӨМІРСУТЕКТЕРГЕ ТОТЫҚТЫРМАЙ КОНВЕРСИЯЛАУДЫҢ МЕХАНИЗМІ

Б. Т. Туктин, Л. Б. Шаповалова

Д. В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: механизм, метан, табиғи газ, ароматты көмірсутектер, катализатор.

Аннотация. Берілген әдеби шолуда ғылыми әдебиеттерде қамтылатын молибденқұрамды катализаторларда табиғи газ бен метаннан тотықтырмай ароматты көмірсутектерді алу реакциясының механизмі, олардың құрылымы активті орталықтарының жағдайы, промоторланған металдың рөлі, қышқылдық ортаның әсері, индукциялық периодтың пайда болу себебі, көміртекті түзілімдердің табиғаты және т.б. мағлұматтар ұсынылған.

Атап айтқанда молибденқұрамды катализаторлар метанды конверсиялау процесінде бифункционалды қасиеті бар екендігі көрсетілді: металл бар активті орталықта метан молекуласын активтендіру, ал аралық өнімдердің өзгеріске ұшырауы цеолиттің қышқылдық ортасының қатысуымен өтеді.

Бір жағынан қарағанда индукция кезінде реакциялық ортаның әсерінен катализатордың беткі қабаты құрылады, яғни белсенді фаза компоненттерінің белгілі тотығу-тотықсыздану тепе-теңдігі қалыптасады, метанды активтендіруді қамтамасыз ететін құрылым мен дисперсті орта тұрақтандырылады. Басқа жағынан метанның немесе табиғи газдың компоненттерінің катализаторлардың активті орталықтарында хемосорбциясы кезінде молекулаларының диссоциациялануы көміртегі және C_xU_y -фрагменті түзілуі орын алады. Молибденқұрамды катализаторлардың беткі қабатында көміртегі бірнеше қалыпта болады, бірқатары цеолиттің түтігіндегі қышқылдық ортаны жапса, басқалары металдардың активті фазасын қалпына келтіреді, негізінде цеолиттің сыртқы беткі қабатында орналасады.

С-фрагментінің түзілуі активті орталықтарда CH_4 -молекулаларының адсорбциясының диссоциациялану бағытын жабу арқылы жүзеге асады, метан конверсиясының төмендеуі бір уақытта және ассоциациялық процестердің көбеюіне ароматты қосылыстардың түзілуіне әкеледі.

Поступила 03.12.2015г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 18.12.2015.

Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.

8,5 п.л. Тираж 300. Заказ 6.