

УДК 544.23.022, 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR2021296

Влияние исходной формы цеолитного носителя на состояние Мо в Мо/ZSM-5 катализаторе и его активность в процессе дегидроароматизации метана

А. А. СТЕПАНОВ¹, В. И. ЗАЙКОВСКИЙ^{2,3}, Л. Л. КОРОБИЦЫНА¹, А. В. ВОСМЕРИКОВ¹¹Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)

E-mail: stepanov153@yandex.ru

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)³Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Исследованы физико-химические и каталитические свойства Мо/ZSM-5 катализаторов дегидроароматизации метана, полученных с использованием различных форм цеолита (NH₄- и H-формы) и наноразмерного порошка молибдена. Показано, что свойства исследуемых образцов зависят от исходной формы цеолита, используемого для их приготовления. По данным электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS), морфология и элементный состав частиц в образцах Мо/H-ZSM-5 и Мо/NH₄-ZSM-5 практически одинаковы, молибден стабилизирован в цеолитной матрице в форме агрегатов. Профили распределения кремния и молибдена в катализаторах указывают на более равномерное распределение молибдена в цеолите для образца Мо/NH₄-ZSM-5. После проведения реакции дегидроароматизации метана выявлено изменение локализации молибдена. Наблюдается миграция молибдена к поверхности цеолита с образованием частиц MoC_x с размерами до 100 нм, покрытых слоем углерода толщиной около 3 нм. С использованием метода термодесорбции аммиака установлено, что концентрация сильных кислотных центров в катализаторе, полученном на основе H-ZSM-5, ниже, чем для катализатора, приготовленного на основе NH₄-ZSM-5. Такое различие в кислотных характеристиках Мо/ZSM-5 катализаторов связано с условиями их получения. Количество термических обработок в процессе приготовления катализатора с использованием водородной формы цеолита увеличивается, что приводит к частичному разрушению кристаллической решетки цеолита с образованием фазы Al₂(MoO₄)₃. Исследования каталитических свойств образцов показали, что наибольшей активностью в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды обладает катализатор Мо/NH₄-ZSM-5, приготовленный на основе цеолита в аммонийной форме.

Ключевые слова: метан, дегидроароматизация, бензол, цеолит ZSM-5, Мо-содержащий катализатор, кислотность, активность

ВВЕДЕНИЕ

Разработка процессов переработки природного и попутного нефтяных газов, основным компонентом которых является метан, в настоящее время особенно актуально. Наибольший интерес представляет процесс неокислительной конверсии метана (дегидроароматизации мета-

на, ДГА CH₄) в ароматические углеводороды на цеолитных катализаторах, модифицированных различными переходными металлами [1–4]. Наибольшую активность в данном процессе проявляют Мо/ZSM-5 катализаторы, которые обычно получают методом пропитки [5, 6]. Однако существенный недостаток данного метода заключается в неравномерном распределении активного

Мо-содержащего компонента в цеолитной матрице. Как правило, для приготовления катализатора применяют водородную форму цеолита, получаемую путем декатионирования цеолита, предварительно прокаленного для удаления органического темплата, используя обработку раствором хлорида аммония и последующее прокаливание при определенной температуре. Известно [1], что увеличение количества стадий прокаливания Мо-содержащего катализатора приводит к образованию внекаркасного алюминия и, как следствие, к снижению кислотности катализатора. Другим способом получения Мо/ZSM-5 катализаторов является метод твердофазного синтеза, преимущество которого заключается в относительно равномерном распределении Мо в каталитической системе [7, 8]. В этой связи поиск новых и оптимизация существующих способов приготовления Мо/ZSM-5 катализаторов ДГА CH_4 представляет значительный интерес.

Данная работа является продолжением исследования влияния различных форм цеолита (аммонийной, водородной) на физико-химические и каталитические свойства Мо/ZSM-5 катализаторов, полученных с использованием наноразмерного порошка (НРП) молибдена, в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды с использованием электронной микроскопии [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземный цеолит типа ZSM-5 (молярное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) получен в Институте химии нефти СО РАН методом гидротермального синтеза с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки по методике, описанной в работе [11]. Синтезированный цеолит в натриевой форме прокаливали при 550°C для удаления органического темплата. Далее для получения аммонийной формы этот цеолит декатионировали 25 %-м водным раствором хлорида аммония с последующим промывкой и сушкой при 100°C в течение 12 ч. Для получения водородной формы цеолит в аммонийной форме прокаливали при 550°C в течение 4 ч. Образцы, содержащие молибден, синтезировали методом твердофазного смешения различных форм цеолита (аммонийной и водородной – NH_4 - и H-форм соответственно) с наноразмерным порошком Мо, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [12]. Средний размер

частиц Мо составляет 70 нм. Расчетное количество Мо во всех исследуемых катализаторах составляло 4.0 мас. %. Механическое смешение исходных порошков проводили в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные порошковые смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 6 ч в атмосфере воздуха. Приготовленные катализаторы имели следующие обозначения: Мо/ NH_4 -ZSM-5 и Мо/H-ZSM-5.

Кристалличность синтезированного цеолита определяли методом рентгенофазового анализа (РФА), который проводили с помощью дифрактометра DISCOVER D8 (Bruker, Германия), используя монохромное CuK_α -излучение и Lynx-Eye-детектор. Сканирование осуществляли в диапазоне углов 5 – 90° по 2θ с шагом 0.02° , накопление в точке – 3 с. Относительную степень кристалличности рассчитывали, исходя из дифрактограммы, по отношению суммарной интегральной интенсивности от кристаллической фазы к сумме суммарных интегральных интенсивностей от кристаллической и аморфной фаз.

Химический состав цеолита определяли атомно-абсорбционным методом с помощью спектрофотометра PU9400X/47 (Philips, Нидерланды).

Кислотные характеристики образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3), который позволяет определить распределение кислотных центров по силе и их количество [13]. Концентрацию кислотных центров в катализаторах рассчитывали по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Снимки сканирующей высокоугловой электронной микроскопии темного поля (STEM-NAADF) и энергодисперсионные рентгеновские спектры (EDS), а также элементное картирование получали с использованием электронного микроскопа JEM-2200FX (JEOL, Япония). Отметим, что Z-контраст на STEM-NAADF-изображениях позволяет наиболее определенно различать частицы, состоящие из тяжелых атомов [14]. Изображения просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали с помощью электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

Процесс неокислительной конверсии метана (степень чистоты 99.99 об. %) изучали на каталитической установке проточного типа с не-

подвижным слоем катализатора при температуре 750 °С, объемной скорости подачи метана 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1.0 см³, размер его гранул – 0.5–1.0 мм. Продукты реакции через каждые 40 мин работы катализатора анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа “Хроматэк-Кристалл 5000.2” (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия). Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения метана и выход образующихся продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена дифрактограмма синтезированного высококремнеземного цеолита в Na-форме. Наличие характерных рефлексов в области углов $2\theta = 22\text{--}25^\circ$ указывает на принадлежность полученного цеолита к типу ZSM-5 [15].

На рис. 2 представлен EDS-спектр, типичный для катализаторов Mo/H-ZSM-5 и Mo/NH₄-ZSM-5. Согласно данным EDS-анализа, элементный состав частиц Mo-содержащих цеолитов в этих образцах практически одинаков.

В табл. 1 приведены результаты элементного анализа катализаторов Mo/H-ZSM-5 и Mo/NH₄-ZSM-5. Видно, что синтезированный цеолит обладает заданным силикатным модулем $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$ ($\text{Si}/\text{Al} \sim 20$). Содержание НРП Mo также находится на близком к расчетному уровню ($\sim 4.0 \pm 0.2$ мас. %). Необходимо отметить, что в обоих образцах присутствует незначительное количество железа в виде примеси.

По данным электронной микроскопии, морфология частиц цеолитов одинакова для образцов Mo/H-ZSM-5 и Mo/NH₄-ZSM-5. На рис. 3, а

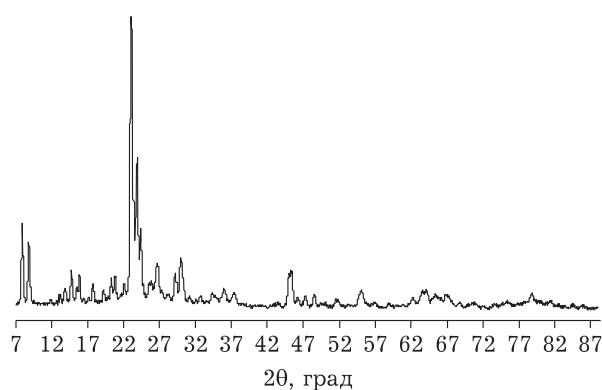


Рис. 1. Дифрактограмма цеолита Na-ZSM-5.

ТАБЛИЦА 1

Химический анализ Mo/ZSM-5 катализаторов

Образец катализатора	Содержание элементов, мас. %			
	Al	Si	Fe	Mo
Mo/H-ZSM-5	4.53	90.36	0.21	3.89
Mo/NH ₄ -ZSM-5	4.86	90.08	0.25	3.80

и 4, а показаны STEM-НАADF-изображения частиц цеолитов этих катализаторов. Отметим, что на данных темнопольных снимках более светлый тон соответствует большей толщине плотности в проекции частиц. Элементное MoL-картирование, приведенное на рис. 3, б и 4, б, также показывает довольно плавные вариации плотности импульсов (зеленые точки), отображающих элементное распределение молибдена в плоскости снимка. Согласно полученным данным, в составе цеолитов отсутствуют крупные включения молибдена.

На рис. 3, в и 4, в показаны профили SiK- и MoL-распределений по широким прямоугольным областям вдоль указанных направлений. Отметим, что выбор широких областей усредняет число импульсов по ширине области, что исключает случайные результаты при работе с небольшими концентрациями элементов. Синий график отвечает распределению SiK, которое, очевидно, совпадает с распределением плотности цеолита, а зеленый – MoL. При рассмотрении этих графиков обнаруживается, что

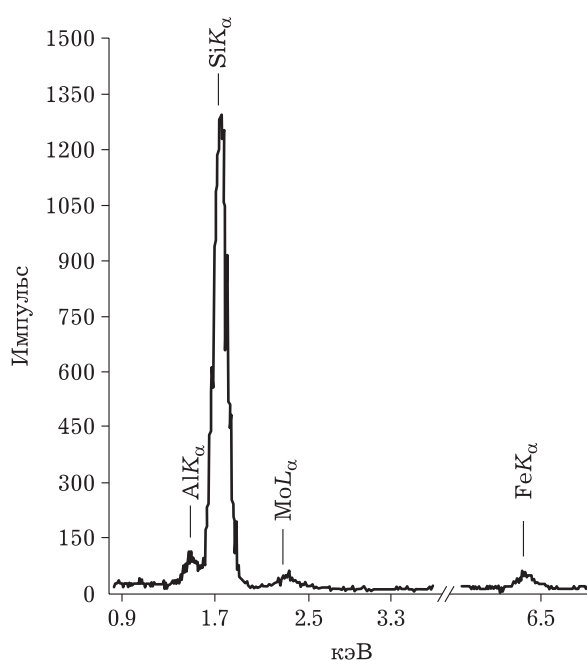


Рис. 2. EDS-спектр частиц катализатора Mo/H-ZSM-5.

для образца Mo/H-ZSM-5 распределение для MoL заметно уже, чем для SiK, в то время как для Mo/NH₄-ZSM-5 распределения MoL и SiK практически одинаковы по ширине.

Сведения о характере локализации молибдена в цеолите получали из снимков больших увеличений. На рис. 5, а представлено STEM-НАADF-изображение, показывающее образование агрегатов ионов Mo в частице цеолита в образце Mo/H-ZSM-5. На изображении видны светлые пятна разной контрастности и неопределенной формы, отвечающие частицам MoO_x. Характерные размеры областей агрегации ионов молибдена составляют 1–10 нм. На основании этих данных можно предположить, что диффузия атомов Mo по каналной структуре цеолита, происходящая при прокаливании образца, приводит к их сближению с закреплением вблизи друг друга с образованием агрегатов MoO_x с размерами 1–10 нм с возможным раз-

рушением каналов цеолита. Тем не менее, канальная структура цеолита стабилизирует высокую дисперсность Mo-содержащих частиц, препятствуя кристаллизации с образованием грубодисперсной фазы. Отметим, что полученные данные РФА также свидетельствуют об отсутствии Mo-содержащей кристаллической фазы в составе образцов.

На изображении STEM-НАADF (см. рис. 5, а) также видно, что приповерхностная область цеолита шириной 30–50 нм свободна от молибдена. На рис. 5, б приведено HRTEM-изображение тонкого края кристалла цеолита этого же образца. Наблюдаются полосы решетки ZSM-5 с параметром $d_{001} \approx 1.0$ нм и лишь одиночные пятна малого контраста на фоне решетки. Таким образом, данные HRTEM подтверждают высокую дисперсность молибдена, хотя и не дают информации о характере распределения молибдена в цеолите, как в случае использования STEM-НАADF.

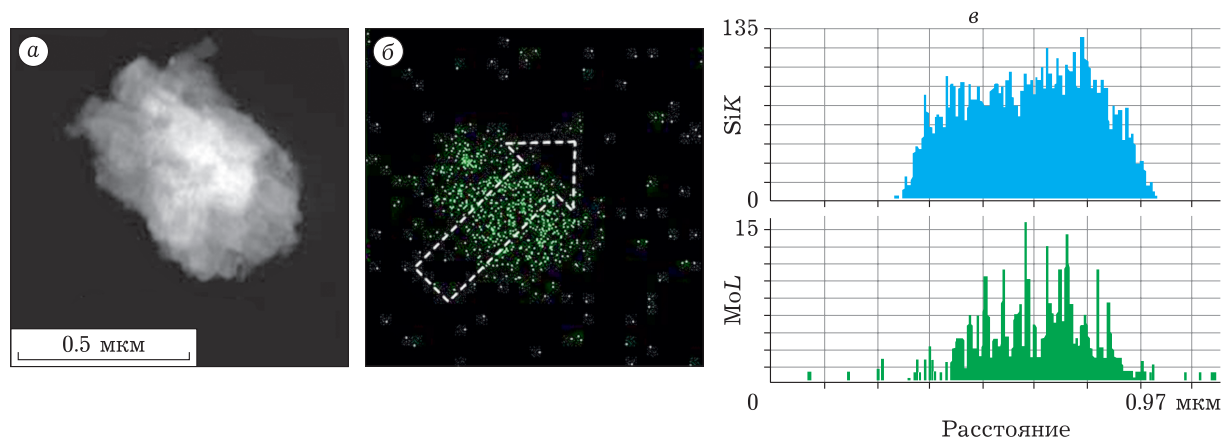


Рис. 3. а – STEM-НАADF-изображение Mo-содержащей частицы цеолита; б – EDS-карта MoL; в – профили SiK- и MoL-распределений в образце Mo/H-ZSM-5.

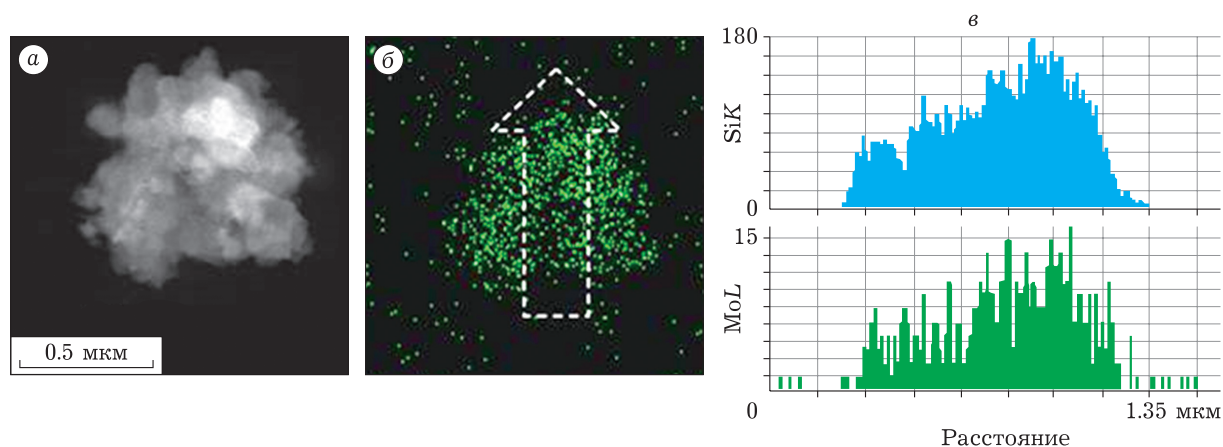


Рис. 4. а – STEM-НАADF-изображение Mo-содержащей частицы цеолита; б – EDS-карта MoL; в – профили SiK- и MoL-распределений в образце Mo/NH₄-ZSM-5.

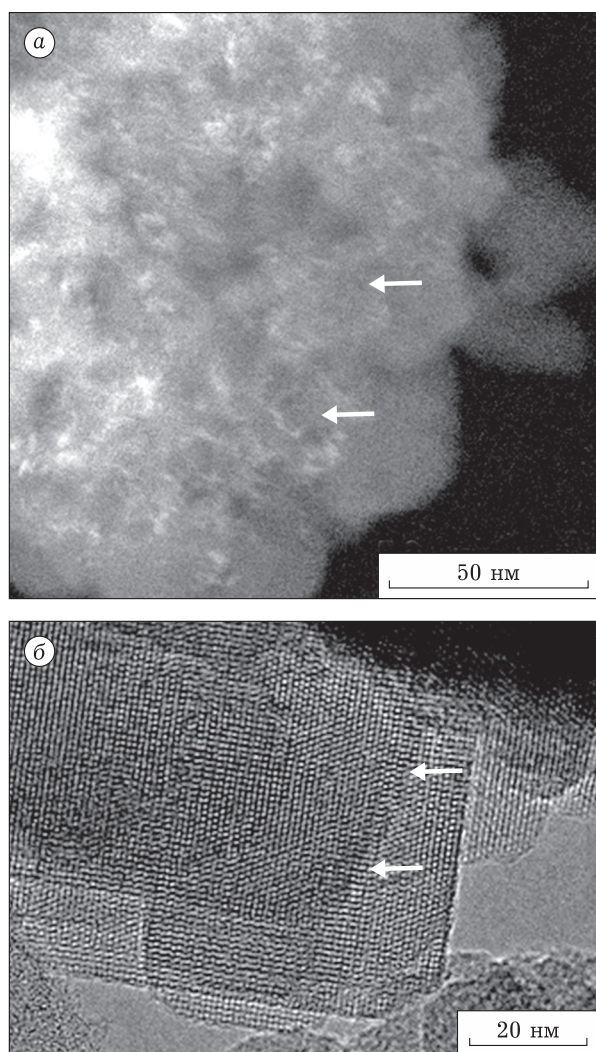


Рис. 5. STEM-НАADF-изображение (а) и HRTEM-изображение (б) $\text{Mo}/\text{H-ZSM-5}$ катализатора до реакции. Стрелками показаны частицы и агрегаты Mo .

Аналогичный характер локализации Mo в цеолите имеет место также в катализаторе $\text{Mo}/\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ с тем лишь различием, что Mo в этом образце обнаруживается и в приповерхностных областях цеолита.

Таким образом, установлено, что смещение распределения молибдена в объем цеолита типично для частиц образца $\text{Mo}/\text{H-ZSM-5}$. Иначе говоря, в образце $\text{Mo}/\text{H-ZSM-5}$ приповерхностная область кристалла цеолита обеднена молибденом. В образце $\text{Mo}/\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ распределение молибдена в частицах цеолита более однородно.

Проведение реакции дегидроароматизации метана при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 380 мин приводит к значительным изменениям в локализации Mo в обоих катализаторах. На рис. 6, а приведено STEM-НАADF-изображение образца $\text{Mo}/\text{H-ZSM-5}$, на котором в виде резких белых

пятен видны дисперсные кластеры MoO_x , локализованные в глубине частицы цеолита. На рис. 6, б показано HRTEM-изображение фрагмента цеолита этого же образца, где видны мелкие кластеры с размерами от 1 до 10 нм. Самые дисперсные Mo -кластеры расположены в каналах кристалла цеолита. На снимках HRTEM наблюдаются также искажения полос решетки цеолита. Можно заключить, что происходит спекание молибдена с локализацией частиц MoO_x в расширенных полостях цеолита, образовавшихся после проведения реакции. Отметим, что такие явления наблюдались ранее в аналогичных системах [16].

В ходе реакции часть молибдена мигрирует к внешней поверхности, где образуются частицы MoC_x с размерами до 100 нм (см. рис. 6, в). При этом, согласно элементному анализу цеолита (участок 001 на рис. 6, а), содержание Mo внутри цеолита уменьшается более, чем в 2 раза (табл. 2). Крупные поверхностные частицы дезактивированы слоем углерода, имеющем вид многослойных графенов, при этом толщина углеродного слоя около 3 нм (см. рис. 6, в). Поверхность цеолита также имеет углеродное покрытие с толщиной 1–2 нм.

Таким образом, результаты исследований свидетельствуют о том, что при использовании аммонийной формы цеолита для приготовления катализатора $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$, молибден в основном располагается на его внешней поверхности, а в случае применения водородной формы цеолита происходит миграция Mo в его каналы и взаимодействие с брэнстедовскими кислотными центрами.

Поскольку цеолитные катализаторы относятся к кислотно-основному типу, представляло интерес исследовать влияние исходной формы цеолита, используемой для приготовления $\text{Mo}/\text{ZSM-5}$ катализаторов, на их кислотные свойства.

В табл. 3 представлены результаты исследования кислотных характеристик полученных образцов. Видно, что для всех исследуемых катализаторов на термодесорбционных кривых наблюдается два пика с четко выраженными температурными максимумами в области $175\text{--}200$ и $415\text{--}435\text{ }^\circ\text{C}$, указывающими на наличие двух типов кислотных центров – слабых и и сильных. Наибольшее количество сильных кислотных центров наблюдается для немодифицированного цеолита H-ZSM-5 и составляет 286 мкмоль/г . Добавление нанопорошка Mo к цеолиту приводит к снижению силы и концен-

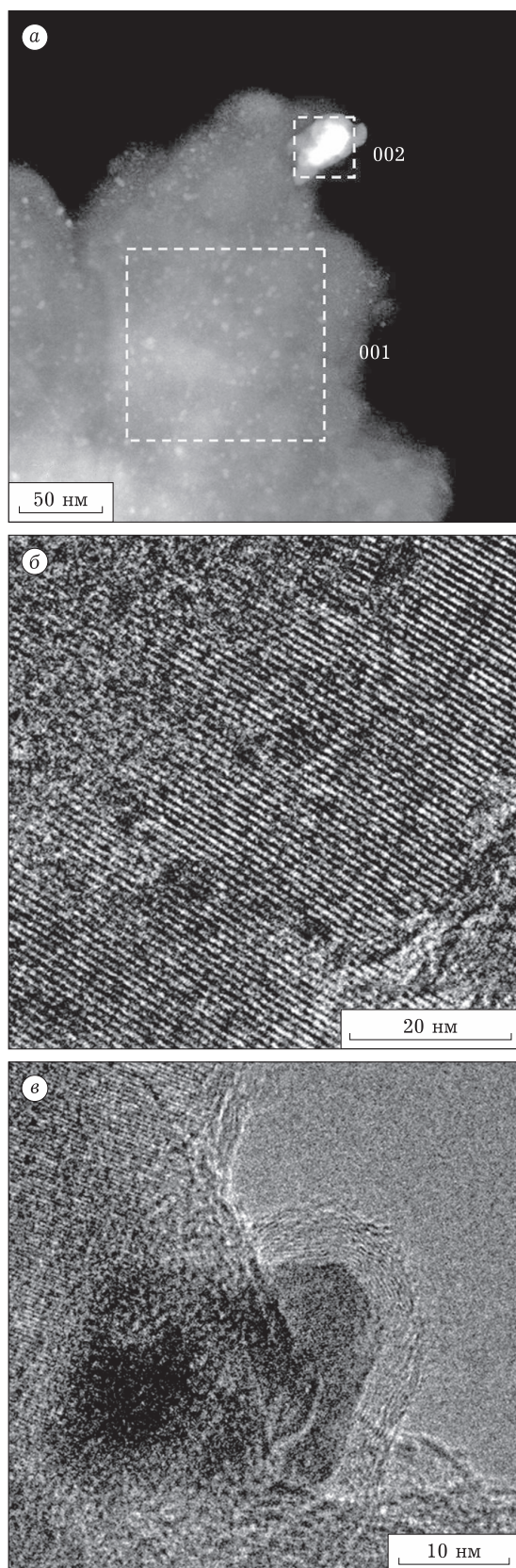


Рис. 6. а – STEM-NAADF-изображение (001 – частицы MoO_3 ; 002 – крупная Mo-содержащая частица в цеолите); б – HRTEM-изображение; в – частицы карбида молибдена на поверхности цеолита в образце Mo/H-ZSM-5 после реакции.

ТАБЛИЦА 2

Данные элементного анализа участков Mo/H-ZSM-5 катализаторов (см. рис. 6, а)

Участок образца	Содержание, ат. %			
	Al	Si	Fe	Mo
001	11.19	86.60	0.54	1.66
002	6.74	32.22	1.60	59.44

трации сильных кислотных центров в результате миграции Mo в каналы цеолита и взаимодействия с бренstedовскими кислотными центрами [17]. Наибольшее снижение концентрации сильных кислотных центров наблюдается для катализатора Mo/H-ZSM-5 (на 31 мкмоль/г). Это связано с тем, что этот катализатор подвергался трем термическим обработкам на стадии его приготовления. Увеличение числа термических обработок приводит к снижению концентрации кислотных центров в результате их взаимодействия друг с другом в процессе прокаливания, а также образования фазы $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [1].

В табл. 4 приведены результаты испытаний катализаторов 4.0 % Mo/ZSM-5, полученных на основе различных форм цеолита, в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Как следует из представленных данных, наибольшая конверсия метана на исследуемых катализаторах достигается в начале процесса – в первые 20 мин реакции. При дальнейшем увеличении времени реакции конверсия метана снижается. Наиболее высокая конверсия метана наблюдается на катализаторе Mo/ NH_4 -ZSM-5 и составляет после 20 мин реакции 12.7 %. Конверсия метана на катализаторе Mo/H-ZSM-5 ниже на 1.5 %, что объясняется меньшим содержанием сильных кислотных центров в этом образце и неоднородным распределением активного металлического компонента по объему цеолита, по сравнению с катализатором Mo/ NH_4 -ZSM-5.

Анализ состава газообразных продуктов дегидроароматизации метана показал, что основными из них являются этан и этилен, суммарный выход которых не превышает 1.1 %, а также в незначительном количестве присутствует водород. Из литературных данных известно, что этилен является первичным продуктом неокислительной конверсии метана, олигомеризация которого и последующая дегидроциклизация образующихся промежуточных продуктов протекает с участием бренstedовских кислотных центров цеолита. Поэтому в первые минуты реакции наблюдается наименьшая концентрация

ТАБЛИЦА 3

Кислотные характеристики цеолита H-ZSM-5 и катализаторов Mo/ZSM-5

Образец	Температура, °C		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
H-ZSM-5	200	435	710	286	996
Mo/H-ZSM-5	180	420	817	255	1072
Mo/NH ₄ -ZSM-5	175	415	780	278	1058

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

ТАБЛИЦА 4

Конверсия и выход продуктов, образующихся в процессе превращения метана на Mo/ZSM-5 катализаторах

Образец	Продолжительность реакции, мин									
	20	60	100	140	180	220	260	300	340	380
Конверсия метана, %										
Mo/H-ZSM-5	11.2	9.8	7.9	5.9	4.6	3.7	2.9	2.2	1.6	1.1
Mo/NH ₄ -ZSM-5	12.7	11.9	10.4	7.7	5.9	4.8	3.8	3.0	2.4	1.7
Выход этана + этилена, %										
Mo/H-ZSM-5	0.3	0.5	0.7	0.9	1.0	1.1	1.1	1.0	0.9	0.7
Mo/NH ₄ -ZSM-5	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9	1.0	1.0	0.9	0.8	0.7
Выход бензола, %										
Mo/H-ZSM-5	6.0	4.4	3.5	2.7	2.0	1.5	1.1	0.7	0.4	0.2
Mo/NH ₄ -ZSM-5	7.3	5.7	4.5	3.5	2.8	2.3	1.8	1.3	0.8	0.4
Выход нафталина, %										
Mo/H-ZSM-5	2.8	2.6	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1
Mo/NH ₄ -ZSM-5	3.5	3.2	0.8	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1

этилена в продуктах реакции, которая постепенно растет в ходе протекания реакции в связи с зауглероживанием кислотных центров цеолита.

В составе жидких продуктов превращения метана содержатся преимущественно бензол, толуол и нафталин, причем количество бензола значительно превышает содержание нафталина. Наибольшее количество бензола на исследуемых образцах Mo/ZSM-5 образуется в первые 20–60 мин реакции, после чего его концентрация постепенно снижается вследствие дезактивации катализатора. Максимальный выход бензола в первые 20 мин реакции наблюдается на катализаторе Mo/NH₄-ZSM-5 и составляет 7.3 %. Максимальное количество нафталина в первые 20 мин реакции образуется также на этом катализаторе и составляет 3.5 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе различных форм цеолита (NH₄- и H-формы) были приготовлены Mo/ZSM-5 ката-

лизаторы. Изучены их физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Показано, что наибольшей каталитической активностью и более высокой стабильностью обладает Mo-содержащий катализатор, приготовленный с использованием цеолита в NH₄-форме.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology // J. Energy Chem. 2013. Vol. 22. P. 1–20.
- 2 Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y., Nikolla E. Advances in methane conversion processes // Catal. Today. 2017. Vol. 285. P. 147–158.
- 3 Степанов А. А., Зайковский В. И., Коробицына Л. Л., Восмериков А. В. Неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды на цеолитах типа ZSM-5, модифицированных Mo и Re // Нефтехимия. 2019. Т. 59, № 1. С. 83–90.

- 4 Седельникова О. В., Степанов А. А., Зайковский В. И., Коробицына Л. Л., Восмериков А. В. Влияние способа получения катализатора дегидроароматизации метана на его физико-химические и каталитические свойства // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58, № 1. С. 55–61.
- 5 Ma D., Zhang W., Shu Y., Liu X., Xu Y., Bao X. MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: Evidence for the migration of molybdenum species into the zeolitic channels // *Catal. Lett.* 2000. Vol. 66. P. 155–160.
- 6 Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // *Catal. Lett.* 1993. Vol. 21. P. 35–41.
- 7 Ding W., Li S., Meitzner D., Iglesia E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM-5: Structure of molybdenum species in working catalysts // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 506–513.
- 8 РФ Пат. № 2271863 С1, 2006.
- 9 Степанов А. А., Зайковский В. И., Коробицына Л. Л., Восмериков А. В. Влияние условий приготовления Мо-содержащих цеолитов на их физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2018. № 9. С. 18–23.
- 10 Stepanov A. A., Korobitsyna L. L., Vosmerikov A. V. Preparation and investigation of properties of methane dehydroaromatization catalysts based on ZSM-5 zeolites and Mo nanopowders // *AIP Conference Proceedings*. Vol. 2310, Issue 1. Article 020327.
- 11 РФ Пат. № 1527154, 1989.
- 12 Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН. 1988. 199 с.
- 13 Восмериков А. В., Ерофеев В. И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов // *Журн. физ. химии*. 1995. Т. 69, № 5. С. 787–790.
- 14 Бухтияров В. И., Зайковский В. И., Кашин А. С., Анаников В. П. Современная электронная микроскопия в изучении химических систем на стыке органического синтеза и катализа // *Успехи химии*. 2016. Т. 85, № 11. С. 1198–1214.
- 15 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.
- 16 Зайковский В. И., Восмериков А. В., Ануфриенко В. Ф., Коробицына Л. Л., Коденев Е. Г., Ечевский Г. В., Васенин Н. Т., Журавков С. П., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. О состоянии активных центров и дезактивации катализаторов Мо-ZSM-5 дегидроароматизации метана // *Доклады академии наук*. 2005. Т. 404, № 4. С. 500–503.
- 17 Karakaya C., Zhu H., Kee R. J. Kinetic modeling of methane dehydroaromatization chemistry on Mo/zeolite catalysts in packed-bed reactors // *Chem. Eng. Sci.* 2015. Vol. 123. P. 474–486.