ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1584–1593

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mo-Zr/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

© 2023 г. Ж. Б. Будаев[a,b], Л. Л. Коробицына[a], А. А. Степанов[a], Е. Ю. Герасимов[c], А. В. Восмериков[a,b,*]

[a] *Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

[b] *Томский государственный университет, Томск, Россия*

[c] *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

**e-mail: pika@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.
После доработки 27.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

Исследовано влияние способа и количества циркония, введенного в катализатор 4Mo/ZSM-5, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды (бензол и нафталин). Катализатор был модифицирован цирконием методами пропитки и твердофазного смешения. Полученные цеолитные катализаторы исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, синхронного термического анализа. С повышением концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония снижается преимущественно сила и концентрация его сильных кислотных центров, отвечающих за процесс ароматизации метана, независимо от способа модифицирования. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии установлена морфология и размер частиц катализаторов, распределение в них Mo и Zr, а также наличие на их поверхности коксовых отложений. Каталитические испытания и последующий термический анализ образцов показали, что добавка циркония к катализатору 4Mo/ZSM-5 приводит не только к увеличению его каталитической активности, но и стабильности работы за счет снижения скорости коксообразования. Установлено, что наиболее эффективным в процессе дегидроароматизации метана является катализатор 4Mo/ZSM-5, модифицированный 1 мас. % Zr-методом твердофазного синтеза.

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

DOI: 10.31857/S0044453723110055, **EDN:** KSNHRP

Дегидроароматизация метана в ароматические углеводороды без участия кислорода в присутствии металлцеолитных систем является перспективным направлением для создания альтернативного пути рационального использования природного и попутного нефтяного газов. Наиболее активными в данном процессе являются Mo/ZSM-5 катализаторы, исследованию которых посвящены многие публикации [1–10]. Общепринятым является тот факт, что активация молекул метана протекает на Mo_2C-центрах с образованием промежуточного продукта C_2H_y, дальнейшее превращение C_2-углеводородов происходит на бренстедовских кислотных центрах цеолита [1, 8, 10]. В ряде работ показано, что введение второго металла в качестве промотирующего компонента в Mo/ZSM-5 катализатор может оказывать значительное влияние на его активность, селективность и устойчивость к закоксовыванию [11–15]. Исследовано влияние добавки к Mo-содержащему цеолитному катализатору таких металлов как Cu, Pt, Ni, La, Y и др. В работе [16] использовали добавку циркония к катализатору для повышения его ароматизирующей активности в процессе превращения этана и пропана. Целью настоящей работы было исследование влияния концентрации и способа введения модифицирующей добавки циркония в катализатор 4Mo/ZSM-5, полученный на основе цеолита с микро-мезопористой структурой, на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации (ДГА) метана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высококремнеземный цеолит с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 40, характеризующейся

микро-мезопористой структурой, был получен по методике, описанной в работе [17]. Катализаторы Mo/ZSM-5 готовили методом сухого механического смешения порошка синтезированного цеолита с наноразмерным порошком (НРП) Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона [18]. Смешение осуществляли в шаровой вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C в течение 4 ч в атмосфере воздуха. Количество добавляемого к цеолиту нанопорошка Mo составляло 4 мас. %. Образцы с добавкой циркония готовили методом твердофазного синтеза (ТФС) путем смешения в вибромельнице катализатора 4%Mo/ZSM-5 с расчетным количеством наноразмерного порошка циркония (0.5–3.0 мас. %). Другая серия образцов получена методом пропитки катализатора 4%Mo/ZSM-5 раствором гидратированного нитрата цирконила ($ZrO(NO_3)_2{\cdot}nH_2O$). Все катализаторы после модифицирования цирконием прокаливали при температуре 550°C в течение 4 ч. В результате были получены следующие образцы – методом пропитки 4%Mo-0.5–3%Zr/ZSM-5 и методом ТФС 4%Mo-0.5–3%Zr/ZSM-5 (в дальнейшем для упрощения обозначения катализаторов – "%" не будут указываться).

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью метода ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. ИК-спектры образцов снимали на спектрометре "Nicolet 5700" в области 4000–400 $см^{-1}$. Степень кристалличности цеолитов определяли по методике, описанной в работе [19]. Оценку параметров пористой структуры и определение площади удельной поверхности образцов проводили на автоматизированной сорбционной установке TriStar II (3020), точность измерения указанных величин составляет 10%. Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной 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 100–600°C при скорости подъема температуры – 10 К/мин. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. Силу кислотных центров оценивали по положению температурных максимумов.

Процесс неокислительной конверсии метана проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750°C и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 $ч^{-1}$. Объем загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1.0 $см^3$, размер его гранул – 0.5–1.0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием хроматографа "Хроматэк-Кристалл 5000.2". Для нахождения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × × 0.25 мм × 0.5 мкм), а для определения состава газовой фазы – капиллярную GS-Gas-Pro (60 м × × 0.32 мм) и набивную Carbosieve S-II (4 м × 2 мм) колонки. Погрешность измерения хроматографическим методом составляет 2.5%. Для оценки каталитических свойств образцов определяли степень превращения метана, выход и селективность образования продуктов реакции. Подробно методика испытания катализаторов в процессе дегидроароматизации метана описана в работе [20]. Анализ образующихся в процессе конверсии метана газообразных продуктов показывает, что они состоят в основном из этана и этилена, кроме них в газовой фазе присутствуют водород и непревращенный метан, а также в самом начале процесса образуются небольшие количества CO, CO_2 и H_2O. В жидких продуктах превращения метана преобладают бензол и нафталин, в следовых количествах содержатся толуол, ксилол и алкилнафталины.

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) – на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, USA) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением 0.07 нм и в сканирующем режиме электронов, рассеянных на большие углы (HAADF STEM). Запись изображений осуществляли с помощью ПЗС-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, USA). Прибор оснащен энергодисперсионным спектрометром рентгеновского характеристического излучения (EDX) SuperX (Thermo Fisher Scientific, USA) с полупроводниковым Si-детектором с разрешением по энергии 128 эВ.

Для проведения исследований на электронном микроскопе частицы образцов наносили на дырчатые углеродные подложки, закрепленные на медных или молибденовых сетках, с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-1УЧ2, что позволяло добиться равномерного распределения частиц по поверхности подложки. Образец помещали в спирт, нанесенный на ультразвуковой диспергатор, после этого происходило испарение и последующее осаждение частиц образца на медную сеточку.

Образование коксовых отложений и их природу изучали с помощью синхронного термического анализатора STA 449 F1 Jupiter ("NETZSCH",

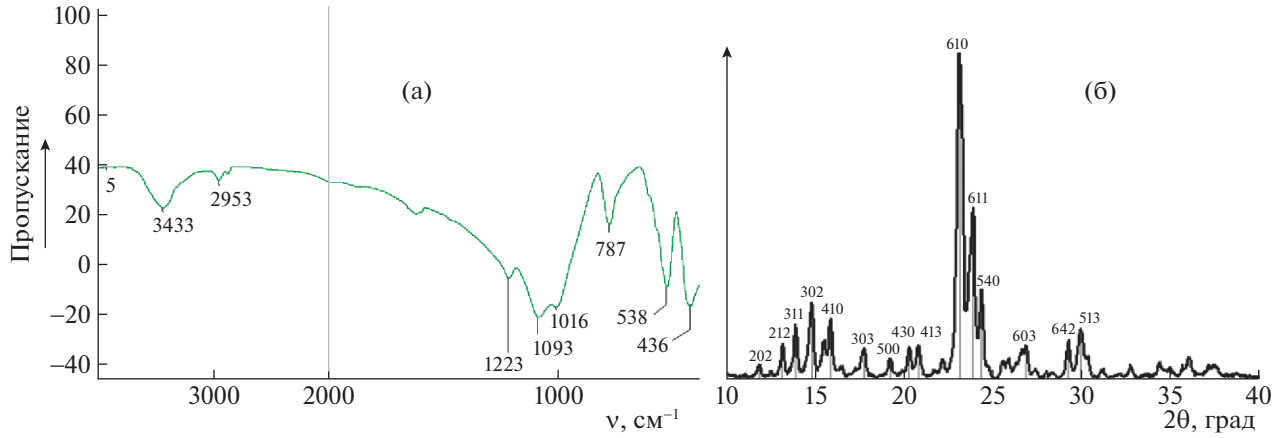


Рис. 1. ИК-спектр (а) и рентгенограмма (б) микро-мезопористого цеолита структурного типа ZSM-5.

Германия) в температурном интервале от 25 до 900°C со скоростью нагрева образца 10 K/мин. Для проведения эксперимента катализаторы помещали в алюмооксидный тигель и проводили обработку в атмосфере смеси газа аргона (20 мл/мин) и воздуха (80 мл/мин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены результаты исследования методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа микро-мезопористого цеолита типа ZSM-5, который служил носителем для всех катализаторов.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что цеолит имеет полосу поглощения в области 540–550 $см^{-1}$, относящуюся к колебаниям по внешним связям тетраэдров $[SiO_4]$ и $[AlO_4]$ каркаса, обусловленную присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец и определяющую структуру цеолита типа ZSM-5. Степень кристалличности цеолита составляет 100%. Из полученной рентгенограммы образца следует, что он относится к цеолиту типа ZSM-5, хорошо кристаллизован и не содержит в своем составе примесных фаз.

В табл. 1 представлены текстурные характеристики цеолитных катализаторов, модифицированных цирконием методами твердофазного синтеза и пропитки.

Как можно видеть из результатов исследования текстуры катализаторов, значения удельной площади поверхности и объема пор практически не изменяются при модифицировании цирконием, независимо от способа введения.

В табл. 2 приведены результаты исследования кислотных свойств исследуемых катализаторов. Видно, что сила и концентрация сильных кислотных центров цеолита, ответственных за протекание реакции ароматизации метана, снижается с увеличением количества введенного в него циркония, что связано с взаимодействием добавки циркония с бренстедовскими кислотными центрами цеолита. Характер изменения кислотных свойств цеолита при введении циркония зависит

Таблица 1. Текстурные характеристики катализаторов

Катализатор	$S_{уд}(BET)$, $м^2/г$	$V_{сум}$, $см^3/г$	$V_{мезопор}$, $см^3/г$	$V_{микропор}$, $см^3/г$
4Mo/ZSM-5	302	0.17	0.06	0.11
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка)	295	0.16	0.05	0.11
4Mo-1Zr/ZSM-5 (пропитка)	293	0.17	0.06	0.11
4Mo-2Zr/ZSM-5 (пропитка)	288	0.17	0.06	0.11
4Mo-3Zr/ZSM-5 (пропитка)	281	0.17	0.06	0.11
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС)	295	0.17	0.07	0.10
4Mo-1Zr/ZSM-5 (ТФС)	291	0.16	0.06	0.10
4Mo-2Zr/ZSM-5 (ТФС)	290	0.16	0.06	0.10
4Mo-3Zr/ZSM-5 (ТФС)	285	0.16	0.06	0.10

Обозначения: $V_{сум}$ – суммарный объем пор.

Таблица 2. Кислотные свойства катализаторов

Катализатор	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
	°C		мкмоль/г		
4Mo/ZSM-5	200	470	680	274	954
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка)	190	440	672	233	905
4Mo-1Zr/ZSM-5 (пропитка)	190	435	664	228	892
4Mo-2Zr/ZSM-5 (пропитка)	185	430	639	199	838
4Mo-3Zr/ZSM-5 (пропитка)	180	420	605	167	772
4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС)	200	440	657	237	894
4Mo-1Zr/ZSM-5 (ТФС)	190	420	643	231	874
4Mo-2Zr/ZSM-5 (ТФС)	185	410	634	222	856
4Mo-3Zr/ZSM-5 (ТФС)	180	400	623	188	811

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

от метода приготовления катализатора. Катализаторы, полученные методом пропитки цеолита, характеризуются бóльшей силой сильнокислотных центров по сравнению с образцами, приготовленными методом ТФС, но несколько меньшей их концентрацией.

Результаты исследований по превращению метана на исследуемых катализаторах представлены на рис. 2.

Катализаторы, содержащие 1% Zr, независимо от способа его введения в цеолит, проявляют более высокую активность в течение 180 мин работы по сравнению с катализаторами, содержащими другое количество циркония. При повышении концентрации вводимого в цеолит циркония методом пропитки снижается начальная активность за 20 мин реакции, но растет стабильность работы катализатора со временем протекания процесса (рис. 2а). Такая же тенденция наблюдается для образцов, полученных методом твердофазного синтеза, но для них характерна более высокая активность и стабильность работы при одинаковой концентрации циркония в катализаторах, приготовленных разными способами (рис. 2б). Такое различие в каталитических свойствах образцов может быть связано с бóльшей силой сильнокислотных центров и с более высокой суммарной концентрацией кислотных центров катализаторов, полученных методом пропитки по сравнению с катализаторами, полученными ТФС. Увеличение силы бренстедовских кислотных центров и концентрации кислотных центров приводит к росту скорости образования углеродных отложений и более быстрой потере активности катализатора. Для катализаторов 4Mo/ZSM-5, содержащих 0.5–1% Zr, полученных как методом пропитки, так и методом твердофазного синтеза, не наблю-

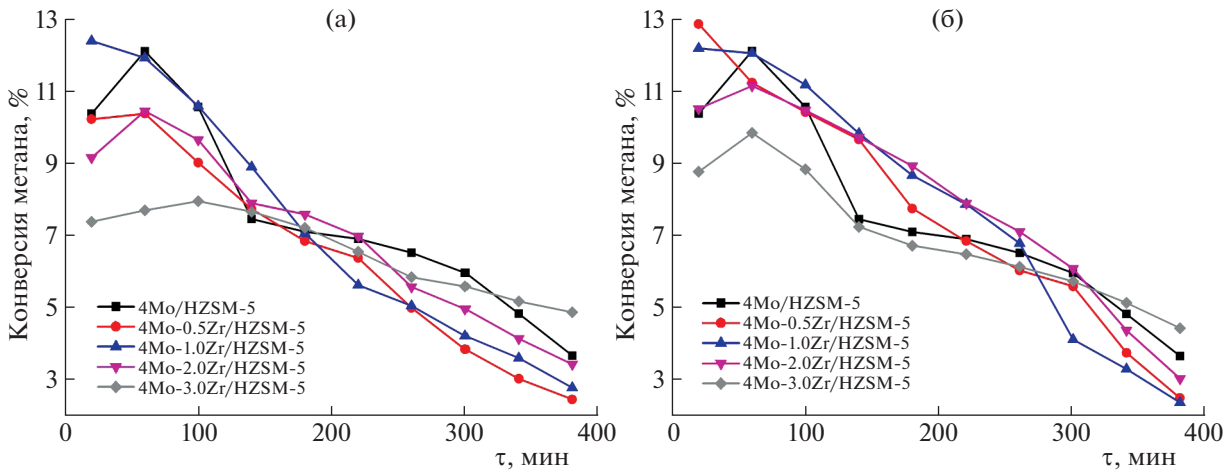


Рис. 2. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов, полученных методом пропитки (а) и твердофазным синтезом (б).

дается выраженного индукционного периода после 60 мин реакции, что, по-видимому, связано с образованием активных центров (Mo_2C и ZrO_2), необходимых для активации молекул метана, на более ранней стадии процесса [8, 10]. Увеличение концентрации Zr в катализаторе до 2 и 3% проводит к отчетливому проявлению индукционного периода после 60–120 мин реакции, как это наблюдалось для исходного образца Mo/ZSM-5 (рис. 2). Таким образом, изменяя количество и способ введения циркония в катализатор Mo/ZSM-5 можно получать системы, отличающиеся активностью и их скоростью дезактивации в процессе ДГА метана. Наибольшая конверсия метана в течение 240 мин реакции наблюдается для катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5, полученного методом твердофазного синтеза с использованием наноразмерного порошка циркония. Согласно данным ПЭМВР, частицы Zr способствуют снижению коксообразования, следовательно, такие катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность в процессе ДГА метана по сравнению с исходным катализатором Mo/ZSM-5. По-видимому, на образце 4Mo-1Zr/ZSM-5 происходит оптимальное распределение Zr, Mo и Al в цеолите, в результате чего данный катализатор проявляет наибольшую активность.

Изменение выхода образующихся продуктов превращения метана со временем работы исследуемых катализаторов приведено на рис. 3.

Газообразные продукты превращения метана на исследуемых катализаторах представлены, преимущественно, этаном и этиленом (рис. 3а, б). Для всех образцов характерно увеличение выхода газообразных продуктов со временем протекания процесса. Максимальный суммарный выход этана и этилена наблюдается на образцах, содержащих 1% Zr, и он не зависит от способа его введения в катализатор. Увеличение концентрации вводимого в катализатор циркония приводит к уменьшению количества образующихся газообразных продуктов. При достижении 3%-й концентрации Zr в катализаторах, полученных методами пропитки и твердофазного синтеза, наблюдается значительное снижение суммарного выхода этана и этилена, который становится ниже, чем на исходном катализаторе 4Mo/ZSM-5. Наименьшее количество газообразных продуктов образуется на пропиточном образце, содержащем 3% Zr.

В составе жидких продуктов превращения метана, полученных на исследуемых катализаторах, содержатся в основном бензол и нафталин (рис. 3в, г, д, е). Выход бензола и нафталина достигает максимальных значений за 60 мин реакции, после чего он постепенно снижается. Добавка 0.5% Zr к катализатору 4Mo/ZSM-5 не приводит к увеличению выхода бензола. При введении в катализатор 1% Zr, независимо от способа модифицирования, наблюдается повышение образования бензола в начальный период реакции. При дальнейшем увеличении содержания Zr в катализаторе происходит уменьшение выхода бензола, которое происходит более плавно со временем работы катализаторов, содержащих 2 и 3%, чем на образцах с меньшей концентрацией циркония. Наибольшее количество бензола образуется на катализаторе, полученном методом твердофазного синтеза и содержащем 1% Zr. Добавка циркония к катализатору 4Mo/ZSM-5 во всех случаях снижает выход нафталина в исследуемом временном интервале испытаний. Исключением является образец с добавкой 1% Zr, введенного методом твердофазного синтеза, на котором образуется максимальное количество нафталина.

На рис. 4 приведены результаты электронно-микроскопического исследования катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5, полученного методом пропитки, после 380 мин реакции. Видно, что частицы Mo и Zr распределены равномерно по объему образца и характеризуются размерами от 0.2 до 100 нм. Ранее нами было показано, что в цеолите Mo стабилизируется в двух формах: в виде частиц карбида молибдена (Mo_2C), размером до 100 нм, расположенных на внешней поверхности цеолита, и в виде Mo-содержащих кластеров с размерами менее 1 нм, локализованных в каналах цеолита [21]. Частицы Zr локализуются как на внешней, так и во внутренней поверхности цеолита в форме частиц оксида циркония (ZrO_2) размером до 20 нм, который не восстанавливается в процессе дегидроароматизации метана, т.е. частиц карбида циркония не образуется [22]. Присутствие Mo и Zr в объеме цеолита подтверждается данными EDX-анализа. Методом электронной микроскопии бинарных частиц Mo и Zr в образце не обнаружено. На микроснимке катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 наблюдается равномерное распределение отдельных частиц Mo и Zr, размеры которых не превышают 2 нм (рис. 4в).

С увеличением в катализаторе 4Mo/ZSM-5 концентрации Zr до 2% на микроснимках наблюдается аналогичная картина, отличие состоит лишь в том, что образуются более крупные частицы ZrO_2 округлой формы и размером 10–30 нм (рис. 5). По мере протекания процесса дегидроароматизации метана крупные поверхностные частицы Mo_2C покрываются слоем углерода со структурой графита и толщиной около 5–7 нм (рис. 5г). Частицы ZrO_2 также подвержены коксообразованию, на них образуются слои графита толщиной 1–2 нм. Таким образом, частицы Zr, проявляя каталитическую активность в реакции ДГА метана, в меньшей степени подвергаются зауглероживанию по сравнению с частицами Mo

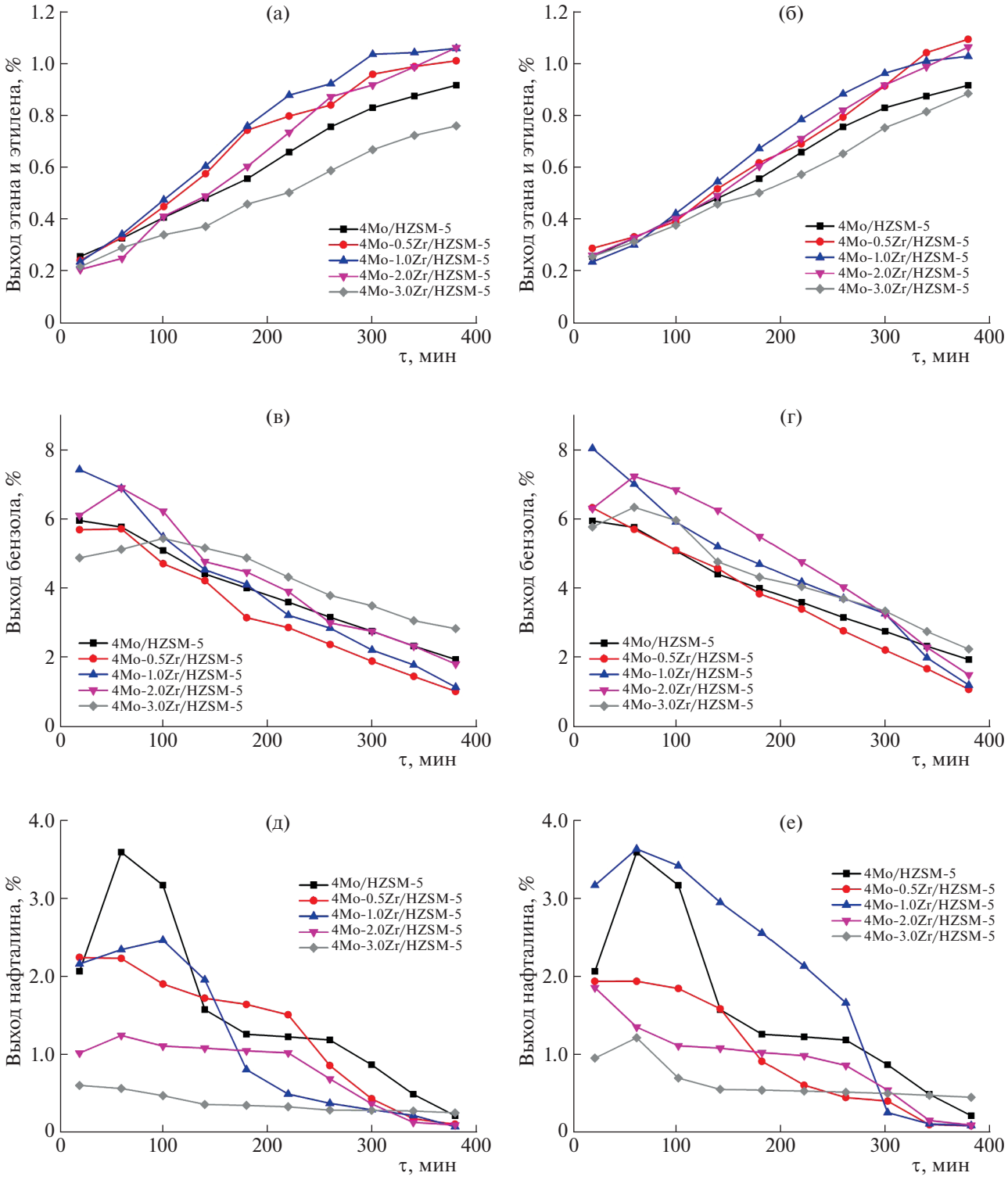


Рис. 3. Изменение суммарного выхода этана и этилена (а, б), бензола (в, г) и нафталина (д, е), образующихся в процессе конверсии метана на катализаторах 4Mo-Zr/ZSM-5, полученных методом пропитки (а, в, д) и методом твердофазного синтеза (б, г, е).

[22]. Аналогичный характер распределения коксовых отложений наблюдается для катализатора 1Mo-4Zr/ZSM-5.

После каталитических испытаний в процессе ДГА метана в течение 380 мин образцы подвергались синхронному термическому анализу (рис. 6).

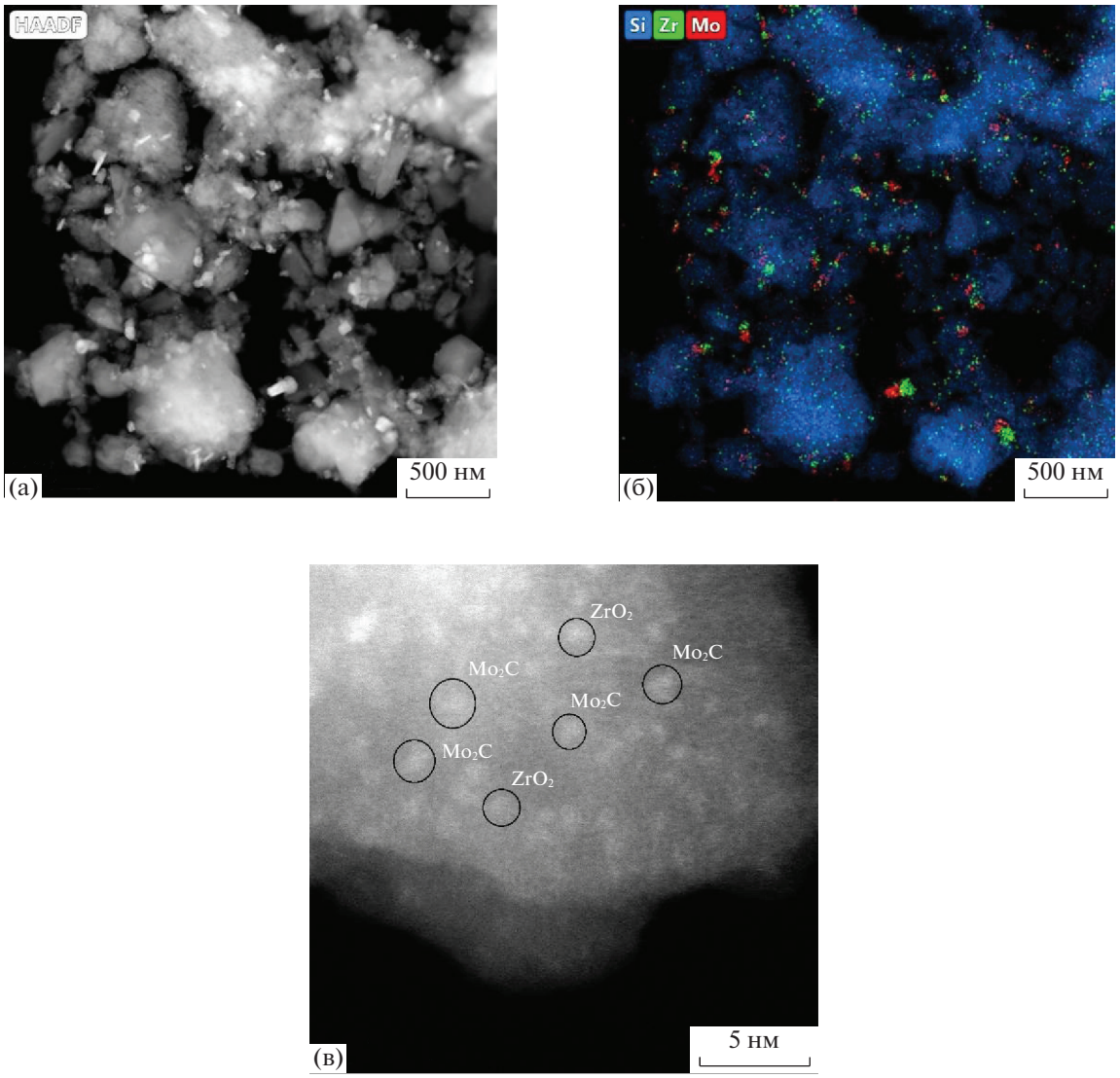


Рис. 4. ПЭМВР-снимки катализатора 4Mo-1Zr/ZSM-5 после процесса неокислительной конверсии метана: HAADF STEM-изображение частиц катализатора (а); элементное картирование частиц катализатора (б); HAADF STEM-изображение образца катализатора с частицами Mo и Zr (в).

На всех образцах с повышением температуры от комнатной до 335°C наблюдается удаление адсорбированной воды, сопровождаемое уменьшением их массы и эндоэффектами до 130°C и соответствующими максимумами на кривых ДТГ. При повышении температуры от 335 до 450°C регистрируется увеличение массы образцов, обусловленное окислением карбида молибдена и образованием его оксида. Дальнейшее повышение температуры приводит к выгоранию на всех образцах основного количества коксовых отложений, которые состоят из поликонденсированных ароматических соединений, образующихся на поверхности и в каналах цеолита [23, 24].

Модифицирование катализатора 4Mo/ZSM-5 цирконием приводит к уменьшению углеродных отложений от 11.88% (4Mo/ZSM-5) до 11.09% (4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (пропитка) и 9.89% (4Mo-0.5Zr/ZSM-5 (ТФС), а температура максимумов их выгорания снижается с 547 до 542 и 529°C для образцов, модифицированных соответственно методами пропитки и твердофазного синтеза. Увеличение содержания циркония в образцах, приготовленных разными способами, приводит к уменьшению количества, образующего на них коксовых отложений и соответственно к росту стабильности работы катализаторов. Для образцов, полученных методом пропитки, характерно более высокое образование углеродных отложений, что является причиной их сравнительно быстрой потери активности.

На образцах, модифицированных Zr методом твердофазного синтеза, наблюдается наличие высокотемпературного плеча при 635°C на кривой

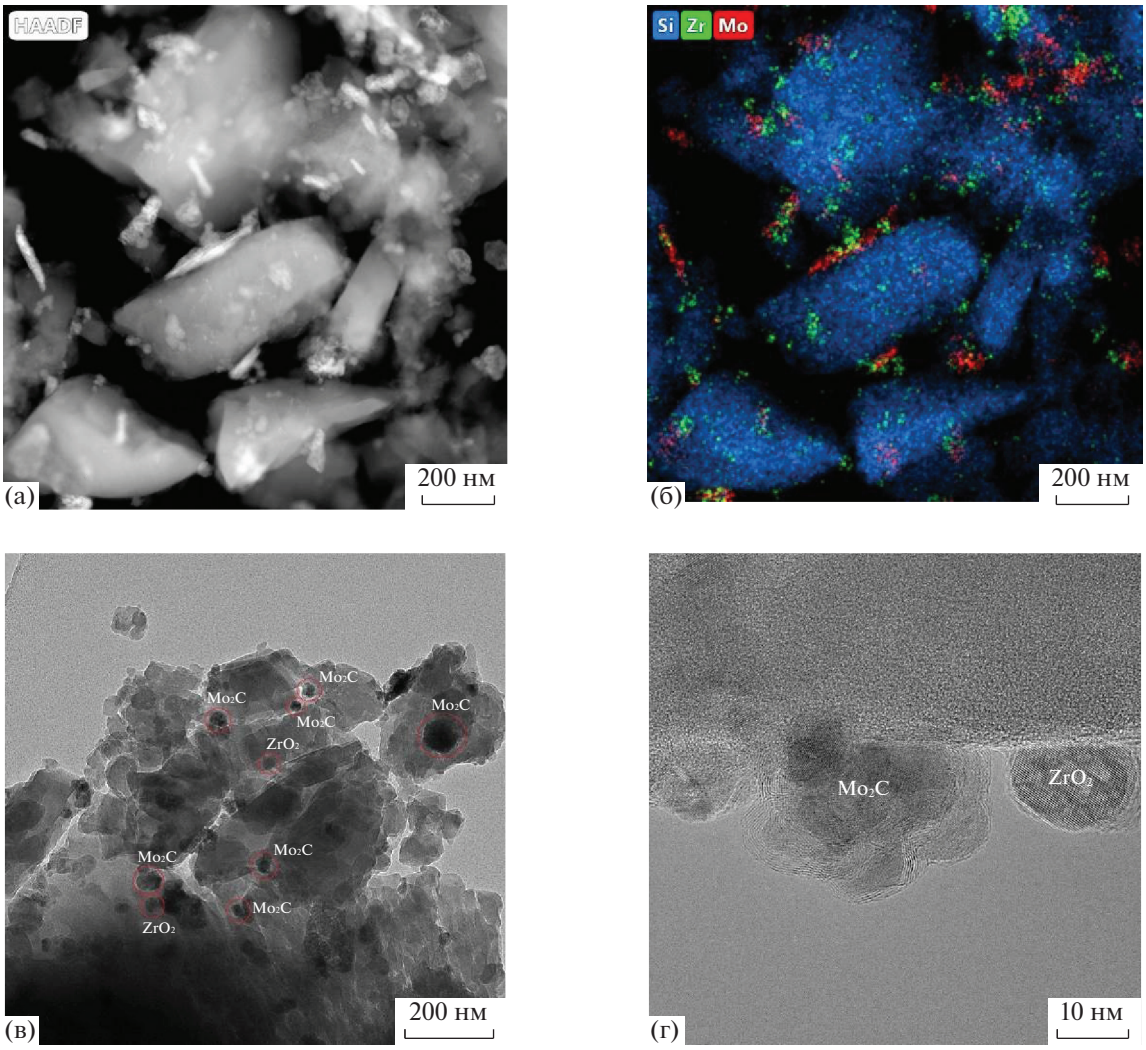


Рис. 5. ПЭМВР-снимки катализатора 4Mo-2Zr/ZSM-5 после процесса неокислительной конверсии метана: HAADF STEM-изображение частиц катализатора (а); элементное картирование частиц катализатора (б); ПЭМВР-изображение катализатора с частицами Mo_2C и ZrO_2 (в) и частицами Mo_2C и ZrO_2, покрытыми слоем углерода (г).

ДТГ. Аналогичное плечо наблюдается для образцов, полученных методом пропитки и содержащих 2 и 3% Zr. Наличие четко выраженного плеча указывает на существенное различие продуктов уплотнения, образующихся на образцах, по степени их конденсации. Экзоэффект для высокотемпературного плеча растет с увеличением концентрации в катализаторе циркония независимо от способа его введения. Наибольший экзоэффект наблюдается для образца, содержащего 3% Zr, полученного методом пропитки. Образование бóльшего количества высококонденсированных продуктов уплотнения на образцах, полученных методом пропитки, является основной причиной более быстрой потери их активности в процессе ДГА метана. Катализаторы, содержащие 3% Zr, полученные методами пропитки и твердофазного синтеза, характеризуются более низкой начальной активностью, поэтому на них содержится наименьшее количество кокса, и соответственно конверсия метана на них снижается более плавно по сравнению с другими образцами.

ВЫВОДЫ

Исследовано влияние способа введения в катализатор 4Mo/ZSM-5 модифицирующей добавки циркония на его физико-химические и каталитические свойства в процессе дегидроароматизации метана. Добавка циркония не приводит к изменению текстуры поверхности частиц катализатора независимо от способа модифицирования. С повышением концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония снижается преимущественно сила и количество его сильных кислотных центров, а также суммарная концентрация кислотных центров. Установлено, что наиболее высокую активность проявляет катали-

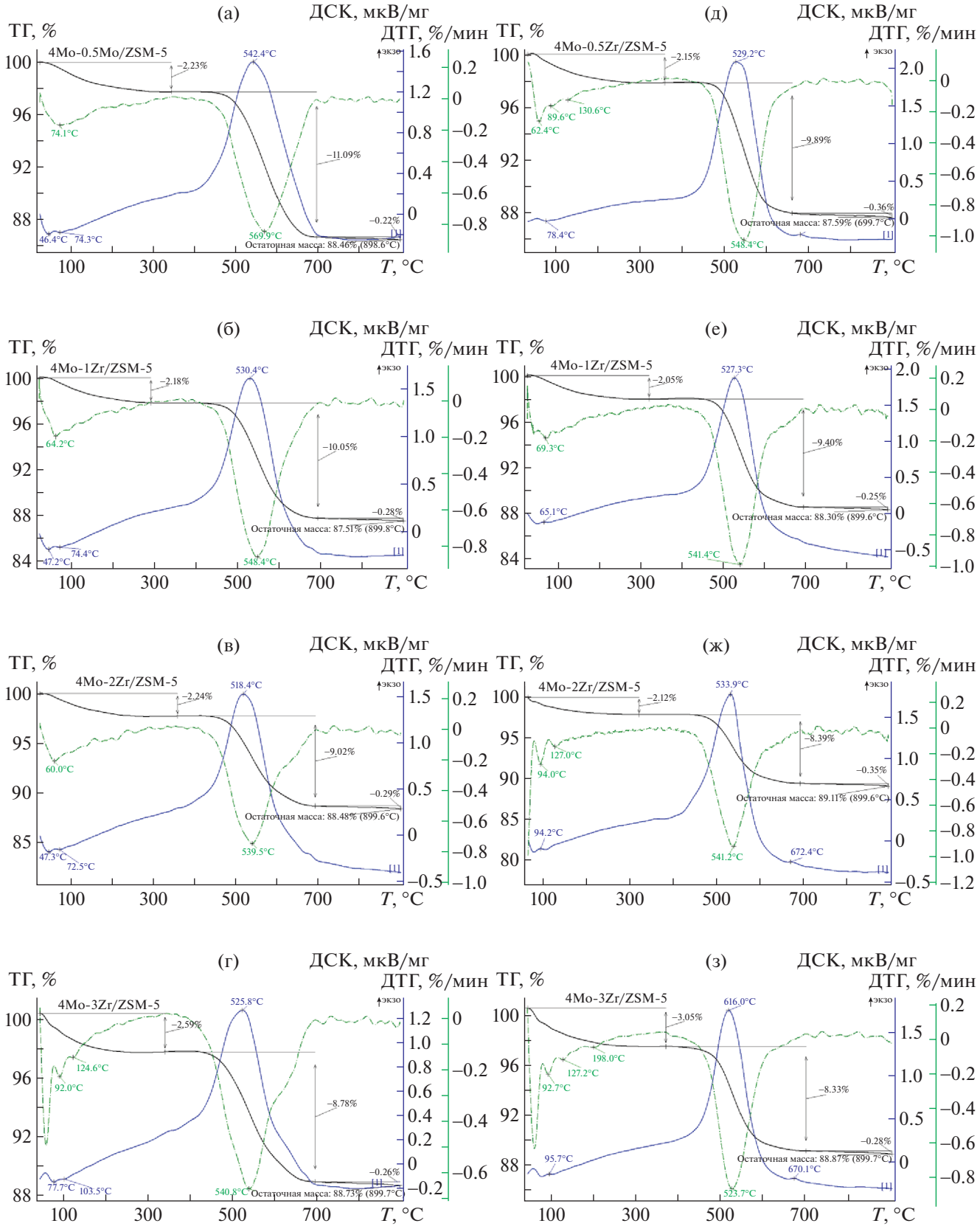


Рис. 6. Термограммы закоксованных катализаторов, модифицированных цирконием методами пропитки (а, б, в, г) и твердофазного синтеза (д, е, ж, з).

затор 4Mo/ZSM-5, содержащий нанопорошок Zr в количестве 1%. Более низкую активность показал катализатор, полученный методом пропитки раствором соли $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Модифицирование катализатора 4Mo/ZSM-5 цирконием приводит к увеличению образования бензола в процессе неокислительной конверсии метана. Электронно-микроскопические исследования полученных катализаторов после проведения процесса ДГА метана показали, что частицы Zr подвержены коксообразованию, однако в меньшей степени по сравнению с частицами Mo. Полученные результаты по активности и стабильности модифицированных цирконием различными методами цеолитных катализаторов в процессе неокислительной конверсии метана хорошо согласуются с данными, отражающими природу и количество образующегося на них кокса. Так, активность образцов, модифицированных Zr методом пропитки, снижается быстрее, чем катализаторов, полученных методом твердофазного синтеза, вследствии более высокой скорости протекания реакции коксообразования. Увеличение концентрации вводимого в катализатор 4Mo/ZSM-5 циркония до 2 и 3%, независимо от способа модифицирования, приводит к уменьшению его активности в процессе ДГА метана и соответственно к снижению количества образующегося на нем кокса.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации. Исследование катализаторов методом ПЭМВР проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ma S., Guo X., Zhao L. et al.* // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 1. https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60001-7
2. *Wang B., Albarracin-Suazo S., Pagan-Torres Y. et al.* // Catal. Today. 2017. V. 285. P. 147. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023
3. *Ramasubramanian V., Ramsurn H., Price G.L.* // J. Energy Chem. 2019. V. 34. P. 20. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.09.018
4. *Corredor E.C., Chitta P., Deo M.D.* // Fuel Process. Technol. 2019. V. 183. P. 55. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.038
5. *Rahman M., Infantes-Molina A., Boubnov A. et al.* // J. Catal. 2019. V. 375. P. 314. https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.06.002
6. *Chen L., Lin L., Xu Z. et al.* // J. Catal. 1995. V. 157. P. 190. https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1279
7. *Kiani D., Sourav S., Tang Y. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 1251. https://doi.org/10.1039/D0CS01016B
8. *Menon U., Rahman M., Khatib S.J.* // Appl. Catal. A, General. 2020. V. 608. P. 117870. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117870
9. *Ogawa Y., Xu Y., Zhang Z. et al.* // Resources Chem. Mater. 2022. V. 1. P. 80. https://doi.org/10.1016/j.recm.2022.01.004
10. *Kosinov N., Hensen E.J.M.* // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 2002565. https://doi.org/10.1002/adma.202002565
11. *Chen L., Lin L., Xu Z. et al.* // Catal. Lett. 1996. V. 39. P. 169. https://doi.org/10.1007/BF00805578
12. *Wang L., Xu Y., Wong S. et al.* // Appl. Catal. A: 1997. V. 152. P. 173. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00366-3
13. *Liu S., Dong Q., Ohnishi R. et al.* // Chem. Commun. 1997. № 15. P. 1445. https://doi.org/10.1039/A702731A
14. *Wang Q., Lin W.* // J. Nat. Gas Chem. 2004. V. 13. P. 91. https://doi.org/10.1109/TIP.2004.823822
15. *Sridhar A., Rahman M., Infantes-Molina A. et al.* // Appl. Catal. A, General. 2020. V. 589. P. 117247. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117247
16. *Восмерикова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмериков А.В. и др.* // НефтеГазоХимия. 2015. № 1. С. 37. [*Vosmerikova L.N., Volynkina A.N., Vosmerikov A.V. et al.* // Oil & Gas Chemistry. 2015. No. 1. P. 37 (In Russ)]
17. *Korobitsyna L.L., Zharnov K.N., Stepanov A.A. et al.* // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2019. V. 12. P. 118. https://doi.org/10.17516/1998-2836-0111
18. *Гусев А.И.* Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 1988. 200 с. [*Gusev A.I.* Nano-crystalline materials: methods of obtaining and properties. Yekaterinburg: IPM UrO RAN, 1998. 200 p. (In Russ.)]
19. *Shukla D., Pandya V.* // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1983. V. 44. P. 147.
20. *Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Korobitsyna L.L. et al.* // Kinetics and Catalysis. 2005. V. 46. № 5. P. 724. https://doi.org/10.1007/s10975-005-0128-2
21. *Zaikovskii V.I., Vosmerikov A.V., Anufrienko V.F. et al.* // Doklady Physical Chemistry. 2005. V. 404. P. 201. https://doi.org/10.1007/s10634-005-0060-1
22. *Denardin F.G., Perez-Lopez O.W.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 295. P. 109961. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109961
23. *Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V.* // Catalysis in Industry. 2022. V. 14. P. 11. https://doi.org/10.1134/S2070050422010093
24. *Song Y., Zhang Q., Xu Y. et al.* // Appl. Catal. A: General. 2017. V. 530. P. 12. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.11.016