

## ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ДОБАВОК НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРИРОДУ КОКСОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

Л.М. Величкина, Я.Е. Барбашин, Е.Ю. Герасимов, А.В. Восмери́ков

Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796)\*, Яков Евгеньевич Барбашин (ORCID 0000-0003-4616-0918), Александр Владимирович Восмери́ков (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Лаборатория каталитической переработки легких углеводородов, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055  
E-mail: mps@ipc.tsc.ru\*, dmpr@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

Евгений Юрьевич Герасимов (ORCID 0000-0002-3230-3335)

Отдел исследования катализаторов, Федеральный исследовательский центр Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, Российская Федерация, 630090  
E-mail: gerasimov@catalysis.ru

*Поиск способов модифицирования цеолитных катализаторов для процессов нефтепереработки является актуальной научной и практической задачей. Кислотные обработки цеолитов и введение в них металлов-модификаторов, в частности, железа, позволяют существенно улучшить их эксплуатационные характеристики в процессах получения высокооктановых бензинов. В работе рассмотрено совместное влияние пост-синтетической кислотной обработки и модифицирования железосодержащими порошками различного происхождения на текстурные и кислотные свойства, а также на количество и природу коксовых отложений цеолита типа ZSM-5 (другое название MFI). Модифицирование катализаторов проведено методом сухого механического смешения обработанного раствором кислоты цеолита ZSM-5 с порошками FeSiO<sub>3</sub> или Fe@C, полученными газофазным способом, или сферозолой-уноса тепловых электрических станций. Выбор железосодержащих порошков обусловлен не только их химическим составом, но и их доступностью и относительно невысокой стоимостью. Преимуществами метода механического смешения являются его одностадийность, простота аппаратного оформления и экологичность, обусловленная отсутствием требующих утилизации вредных стоков. Установлено, что модифицирование обработанного кислотой цеолитного образца железосодержащими порошками уменьшает его удельную поверхность и удельный объем мезопор, увеличивает силу высокотемпературных кислотных центров и суммарную концентрацию кислотных центров. В процессе переработки прямогонного бензина на железосодержащих цеолитных катализаторах, по сравнению с исходным цеолитом, в зависимости от примененной модифицирующей добавки, изменяется структура углеродных продуктов уплотнения и снижается либо их количество, либо степень их конденсации. Образование меньшего количества кокса, характеризующегося невысокой степенью конденсации, позволит в дальнейшем проводить регенерацию цеолитных катализаторов при более низкой температуре, сократить энергозатраты и существенно увеличить общее время работы катализаторов.*

**Ключевые слова:** цеолит ZSM-5, железосодержащие порошки, модифицирование, поверхность, кислотность, бензин, кокс

### Для цитирования:

Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Герасимов Е.Ю., Восмери́ков А.В. Влияние железосодержащих добавок на физико-химические свойства цеолитных катализаторов и природу коксовых отложений, образующихся в процессе облагораживания прямогонного бензина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 67–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.1t.

**For citation:**

Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Gerasimov E.Yu., Vosmerikov A.V. Influence of iron-containing additives on the physico-chemical properties of zeolite catalysts and the nature of coke deposits formed during the refining of straight-run gasoline. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 67–75. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.1t.

**INFLUENCE OF IRON-CONTAINING ADDITIVES ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF ZEOLITE CATALYSTS AND THE NATURE OF COKE DEPOSITS FORMED DURING THE REFINING OF STRAIGHT-RUN GASOLINE**

**L.M. Velichkina, Ya.E. Barbashin, E.Yu. Gerasimov, A.V. Vosmerikov**

Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796)\*, Yakov E. Barbashin (ORCID 0000-0003-4616-0918), Alexander V. Vosmerikov (ORCID 0000-0002-7569-0902)

Laboratory of Catalytic Conversion of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskyy ave., 4, Tomsk, 634055, Russia  
E-mail: mps@ipc.tsc.ru\*, dmpe@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

Evgeniy Yu. Gerasimov (ORCID 0000-0002-3230-3335)

Catalyst Research Department, Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the RAS, Akademika Lavrentieva pr., 5, Novosibirsk, 630090, Russia  
E-mail: gerasimov@catalysis.ru

*The search for ways to modify zeolite catalysts for oil refining processes is an urgent scientific and practical task. Acid treatments of zeolites and the introduction of modifier metals into them, in particular, iron, can significantly improve their performance in the processes of obtaining high-octane gasoline. The paper considers the cumulative effect of post-synthetic acid treatment and modification with iron-containing powders of various origins on textural and acidic properties, as well as the amount and temperature of removal of coke deposits of zeolite type ZSM-5 (another name MFI). Modification of the catalysts was carried out by dry mechanical mixing of acid-treated zeolite with FeSiO<sub>3</sub> or Fe@C powders obtained by the gas-phase method, or by the spherizole of thermal power plants entrainment. The choice of iron-containing powders was determined not only by their chemical composition, but also by the simplicity or availability of their preparation. The advantages of the method of mechanical mixing are its one-stage design, simplicity of hardware design and environmental friendliness due to the absence of hazardous waste requiring disposal. It was found that modification of an acid-treated zeolite sample with iron-containing powders reduces the specific surface area of mesopores and the specific volume of mesopores, increases the strength of high-temperature acid centers and the total concentration of both types of centers. In the process of processing straight-run gasoline on iron-containing zeolite catalysts, in comparison with the initial zeolite, depending on the modifier used, the structure of carbon compaction products changes and either their number or the degree of their condensation decreases. A smaller amount of coke having a lower density will allow further regeneration of zeolite catalysts at a lower temperature, reduce energy consumption and significantly increase the total operating time of the catalysts.*

**Key words:** zeolite ZSM-5, iron-containing powders, modification, surface, acidity, gasoline, coke

**ВВЕДЕНИЕ**

Импортозамещение и обеспечение технологической независимости отечественной нефтепереработки и нефтегазохимии в настоящее время является задачей первостепенной важности [1-6].

Использование железосодержащих катализаторов, приготовленных на основе цеолита типа

ZSM-5 (другое название MFI), в процессах получения высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций нефтей (газовых конденсатов) позволяет значительно увеличить выход высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими характеристиками в результате снижения содержания в них ароматических углеводородов [7-9] и повысить срок эксплуатации катализаторов

благодаря уменьшению скорости образования на них кокса [10, 11].

Подобный эффект оказывают и постсинтетические кислотные обработки цеолита типа ZSM-5 [12, 13].

Таким образом, в современной научной литературе приведены данные о несомненном положительном влиянии двух этих обработок по отдельности на эксплуатационные характеристики цеолитных катализаторов облагораживания бензинов, но отсутствуют сведения об их совокупном влиянии при внесении железосодержащих модифицирующих добавок FeSiO<sub>3</sub>, Fe@C или сферозолы-уноса ТЭЦ, ранее не используемых для данных катализаторов, в обработанный кислотным раствором цеолит типа ZSM-5.

Целью настоящей работы являлось исследование совместного влияния двух постсинтетических обработок цеолита типа ZSM-5 – кислотной и модифицирования железосодержащими порошками – на текстурные и кислотные свойства цеолитов, а также на образование углеродных продуктов уплотнения на полученных катализаторах в процессе облагораживания прямогонного бензина.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза различных типов цеолитов применяют, в основном, гидротермальный синтез или его комбинации с другими обработками [14-16]. В данной работе цеолит типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 (силикатный модуль цеолита характеризуется мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) получен методом гидротермального синтеза с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки. Для перевода в H-форму полученный цеолит был декатионирован 25%-ым водным раствором NH<sub>4</sub>Cl, просушен до постоянной массы и прокален для удаления органического темплата. Подробная методика синтеза и декатионирования цеолитов приведена в нашей статье [17].

По итогам нашей работы [12] для проведения исследований полученный цеолит в H-форме был обработан на водяной бане в течение 2 ч при постоянном перемешивании 1 н водным раствором азотной кислоты при 60 °С. Обработанный цеолит был отфильтрован от раствора азотной кислоты и промыт дистиллированной водой до pH = 7, вновь отфильтрован и просушен при 100 °С в течение 6 ч и прокален при 550 °С в течение 5 ч с получением порошкообразного образца K1.

Для модифицирования образца K1 использовались порошки FeSiO<sub>3</sub> [18, 19], Fe@C [20-22]

или сферозола-уноса ТЭЦ, содержащая до 10% масс. оксидов железа [23-26]. Эти соединения выбраны в качестве модифицирующих добавок не только из-за влияния электронных корреляций в 3d-оболочке ионов железа на их электронную структуру и свойства, но и из-за их доступности, простоты получения, невысокой стоимости и отсутствия данных об их возможном использовании в качестве модифицирующих добавок к цеолитным катализаторам нефтепереработки. Так, порошки FeSiO<sub>3</sub> и Fe@C получают методом газофазного синтеза, а сферозола является отходом, образующимся в результате работы ТЭЦ. Следует отметить, что порошок Fe@C не является индивидуальным соединением, он представляет смесь инкапсулированного железа, углерода, различных карбидов и пр., а получают его с использованием углеводородов в качестве источника углерода [20-22].

Образец K1 модифицировался методом сухого механического смешения в вибромельнице в течение 2 ч с порошками FeSiO<sub>3</sub> (образец K2), Fe@C (образец K3) и сферозолы (образец K4). Содержание железосодержащих добавок в цеолитных образцах составляло 3% масс. Полученные катализаторы прессовали в таблетки, измельчали и отбирали для испытаний фракцию 0,5-1,0 мм.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) из данных низкотемпературной (–196 °С) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Для очистки поверхности образцов перед началом измерений проводили их «тренировку», заключающуюся в прогреве при 260 °С в течение 100 мин в стационарном потоке смеси гелия и азота заданного состава. Десорбцию азота осуществляли при 40 °С. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Относительная погрешность метода определения структурных характеристик цеолитных катализаторов составляет 3%.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количество. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда (аммиак) подвергается нагреванию со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров со-

ответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционной кривой. Относительная погрешность метода определения кислотных характеристик цеолитных катализаторов составляет 3%.

Для определения влияния модифицирования на количество образующихся на цеолитных катализаторах продуктов уплотнения все образцы исследовались в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Процесс проводили в течение 15 ч в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора объемом 4 см<sup>3</sup> при атмосферном давлении, температуре 400°C и объемной скорости подачи прямогонного бензина 2 ч<sup>-1</sup>. Состав полученных высокооктановых бензинов был определен методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Относительная погрешность метода не превышает 3%. Октановые числа определялись расчетным методом на основе хроматографических данных.

Микроструктурные исследования закоксированных цеолитных образцов осуществляли с использованием метода 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. Запись изображений осуществлялась с помощью CCD-матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США). Для исследований образцы измельчали и помещали в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

Изучение природы коксовых отложений, образующихся на поверхности исследуемых катализаторов в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти, проводили методом дифференциально-термического анализа с помощью дериватографа Q-1500 D системы Паулик–Паулик–Эрдей (МОН, Венгрия). Для обработки результатов измерений использовали программный продукт Tanaliz, обеспечивающий контроль и измерение температуры, скорости нагрева образца, изменения массы образца и тепловых эффектов. Скорость нагрева исследуемого образца составляла 10 °С/мин, а его масса 400 мг, измерения проводились в атмосфере воздуха. В качестве образца сравнения использовали оксид алюминия ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как установлено нами ранее [27], обработка цеолита в течение 2 ч в вибрмельнице не влияет на его структурные и кислотные свойства, поэтому все наблюдаемые изменения вызваны исключительно модифицирующими добавками. Из представленных в табл. 1 данных видно, что модифицирование исходного цеолитного образца К1 железосодержащими добавками уменьшает общую величину удельной поверхности, особенно для цеолита, содержащего сферозолу (образец К4).

**Таблица 1**  
**Текстурные характеристики цеолитных образцов**  
**Table 1. Textural characteristics of zeolite samples**

Данные метода БЭТ	Катализатор			
	К1	К2	К3	К4
S <sub>общ</sub> , м <sup>2</sup> /г	376	362	363	344
S <sub>мезо</sub> , м <sup>2</sup> /г	148	59	123	68
S <sub>микро</sub> , м <sup>2</sup> /г	228	303	240	276
V <sub>общ</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,18	0,18	0,18	0,16
V <sub>мезо</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,07	0,03	0,06	0,03
V <sub>микро</sub> , см <sup>3</sup> /г	0,11	0,15	0,11	0,13
D, нм	1,91	1,95	1,91	1,84

Примечание. S<sub>общ</sub> – общая удельная поверхность; S<sub>мезо</sub>, S<sub>микро</sub> – удельная поверхность мезо- и микропор; V<sub>общ</sub> – общий удельный объем пор; V<sub>мезо</sub>, V<sub>микро</sub> – удельный объем мезо- и микропор; D – средний диаметр пор

Note: S<sub>tot</sub> is the total specific surface area; S<sub>meso</sub>, S<sub>micro</sub> – specific surface of meso- and micropores; V<sub>tot</sub> is the total specific pore volume; V<sub>meso</sub>, V<sub>micro</sub> – specific volume of meso- and micropores; D – average pore diameter

Значительно уменьшается величина удельной поверхности мезопор железосодержащих цеолитов, наиболее выражен этот эффект для образцов, содержащих FeSiO<sub>3</sub> (образец К2) и сферозолу (образец К4). Величина удельной поверхности микропор цеолитов при модифицировании, напротив, возрастает. Подобные зависимости характерны для объема пор железосодержащих цеолитов. При этом на величину диаметра пор добавка Fe@C к образцу К1 (образец К3) не оказывает влияние, добавление к образцу К1 порошка FeSiO<sub>3</sub> (образец К2) увеличивает диаметр пор, а добавление сферозолы (образец К4) – уменьшает. Однако, учитывая погрешность метода в 3%, выявленные изменения диаметра пор не являются значимыми. Наблюдаемые изменения связаны, главным образом, со стерическими факторами, обусловленными расположением частиц модифицирующих добавок на поверхности цеолитов.

Исследования кислотных свойств полученных цеолитных образцов показали, что сила низкотемпературных кислотных центров, о которой

можно судить по температурным максимумам десорбционных пиков, для железосодержащих цеолитов по сравнению с исходным образцом К1 либо не изменяется, в случае добавления Fe@C (образец К3), либо незначительно уменьшается (табл. 2).

Таблица 2

Кислотные характеристики цеолитных образцов  
Table 2. Acid characteristics of zeolite samples

Данные ТПД NH <sub>3</sub>	Катализатор			
	К1	К2	К3	К4
T <sub>I</sub> , °C	200	190	200	195
T <sub>II</sub> , °C	365	380	390	385
C <sub>I</sub> , мкмоль/г	331	373	354	330
C <sub>II</sub> , мкмоль/г	192	237	211	200
C <sub>Σ</sub> , мкмоль/г	523	610	565	530

Примечание. T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> и C<sub>Σ</sub> – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно

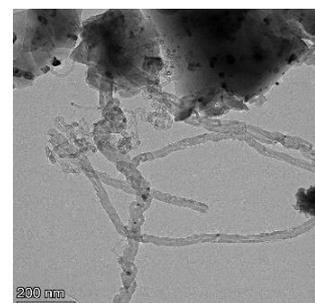
Note: T<sub>I</sub>, T<sub>II</sub> are the temperatures of the maxima of the low- and high-temperature peaks on the thermal desorption curves; C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> and C<sub>Σ</sub> - concentrations of weak and strong acid sites and their sum, respectively

Сила высокотемпературных кислотных центров значительно выше для железосодержащих цеолитов, особенно для образца К3, по сравнению с исходным цеолитом К1. Суммарная концентрация кислотных центров для железосодержащих цеолитов превосходит их количество для образца К1. При этом наиболее значительное увеличение их содержания наблюдается для образца К2. Ввиду небольшого диаметра молекулы аммиака, равного 0,3 нм, стерические ограничения, вызванные присутствием на поверхности цеолитов модифицирующих добавок и затрудняющих доступ к кислотным центрам цеолита, в методе ТПД аммиака проявляются не так значительно, как в методе БЭТ, в котором в качестве адсорбата используется азот, молекула которого имеет диаметр 0,4 нм. Изменение кислотных свойств цеолита обусловлено введением в его состав железосодержащих добавок, выступающих в качестве активных центров полученных катализаторов.

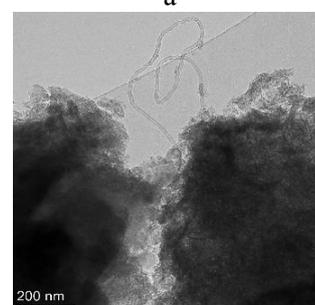
Модифицирование цеолита К1 порошком FeSiO<sub>3</sub> (образец К2) не повлияло на его каталитическую активность, а добавление в цеолит порошка Fe@C (образец К3) привело к увеличению концентрации аренов в составе полученного бензина с 35,0 до 41,8% масс. и, соответственно, повышению его октанового числа по сравнению с образцом К1 с 91 до 94 пунктов. В меньшей степени подобная тенденция отмечена для образца К4, содержащего сферозолу. Концентрация изоалканов во всех полученных бензинах была около 30% масс., а выход

бензинов составил 70-72%. Возможно, увеличение ароматизирующей активности катализаторов К3 и К4 обусловлено большей силой их высокотемпературных кислотных центров (табл. 2).

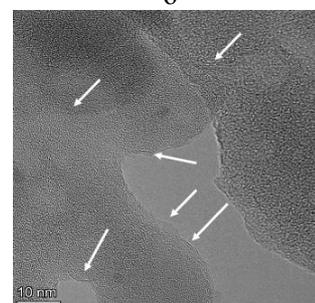
На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки зауглероженных цеолитных катализаторов.



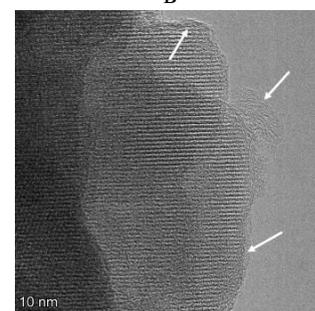
а



б



в



г

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки катализаторов К1 (а), К2 (б), К3 (в), К4 (г), проработавших в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 15 ч

Fig. 1. Electron microscopic images of catalysts K1 (a), K2 (b), K3 (v), K4 (g), which worked in the process of converting straight-run gasoline fraction of oil for 15 h



форм. Для образца K1, не содержащего частиц железа, характерен эндоэффект при 194 °С, обусловленный удалением адсорбированной воды, и экзоэффекты при 409 и 549 °С, связанные с выгоранием коксовых отложений (рис. 2а). На кривой ДТГ присутствуют максимумы пиков при 194 °С с плечом около 145 °С и при 549 °С с плечом около 405 °С. Количество адсорбированной воды составило 6,6% масс., а суммарная масса продуктов уплотнения, выгорающих в диапазоне температур от 350 до 685 °С с максимумом около 550 °С, составила 5,59% масс.

Для железосодержащих образцов можно отметить изменение вида кривых ДТА и ДТГ, обусловленное присутствием в них модифицирующей добавки, участвующей в процессе превращения прямогонного бензина с образованием углеродных продуктов уплотнения. Наибольшее количество адсорбированной воды (8,38% масс.) и кокса (6,36% масс.) содержится в образце K2, модифицированном FeSiO<sub>3</sub> (рис. 2б). Наименьшее количество воды (5,64% масс.) содержит образец K3 (рис. 2в), а наименьшую концентрацию кокса (5,31% масс.) – образец K4 (рис. 2г). Кроме количества коксовых отложений, содержащихся в катализаторе, при проведении его окислительной регенерации большее значение имеет природа кокса (степень конденсации), влияющая на температуру его удаления. Для образца K4 температуры начала, максимума и конца выгорания кокса практически полностью совпадают с температурами, характерными для образца K1. Для образцов K2 и K3 температуры удаления продуктов уплотнения ниже, чем для образца K1. Наименее конденсированные коксовые отложения, удаляющиеся при более низких температурах, содержит образец K3. Для этого катализатора выгорание продуктов уплотнения начинается при температуре 325 °С, максимум приходится на 538 °С, а полное удаление кокса достигается при температуре 670 °С.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Максимов А.Л.** Нефтепереработка и нефтегазохимия: импортозамещение и обеспечение технологической независимости. *Вестн. РАН*. 2022. Т. 92. № 10. С. 930-939. DOI: 10.31857/S0869587322100073.
2. **Носков А.С.** Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов. *Вестн. РАН*. 2022. Т. 92. № 10. С. 940-949. DOI: 10.31857/S0869587322100085.
3. **Жданев О.В., Корнев В.В., Рубцов А.С.** О приоритетных направлениях и развитии технологий переработки нефти в России (обзор). *Журн. приклад. химии*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1263-1274. DOI: 10.31857/S0044461820090029.

#### ВЫВОДЫ

Использование в качестве модифицирующих добавок к обработанному раствором кислоты цеолиту ZSM-5 (образец K1) порошков FeSiO<sub>3</sub> (образец K2), Fe@C (образец K3) и сферозолы (образец K4) уменьшает величины удельной поверхности и объема мезопор, увеличивает общее количество и силу высокотемпературных кислотных центров.

Продукты уплотнения, образовавшиеся на образцах K1 и K2, имеют структуру углеродных нановолокон, на образце K2 их содержание меньше, но при этом отмечено формирование частичного слоя аморфизированного углерода. Для образцов K3 и K4 характерно образование слоя графитоподобного углерода на поверхности цеолита, а на образце K4 формируются еще глобулярные структуры.

На железосодержащих цеолитных катализаторах при переработке прямогонной бензиновой фракции нефти образуется либо меньшее количество продуктов уплотнения (образец K4), либо коксовые отложения имеют менее конденсированную структуру (образцы K2 и K3) по сравнению с исходным цеолитом (образец K1).

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХН СО РАН и ИК СО РАН, финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### REFERENCES

1. **Maksimov A.L.** Oil refining and petrochemistry: import substitution and ensuring technological independence. *Vestn. RAN*. 2022. V. 92. N 10. P. 930-939 (in Russian). DOI: 10.31857/S0869587322100073.
2. **Noskov A.S.** Scientific and technical level of research and prospects of import substitution in the field of industrial catalysts. *Vestn. RAN*. 2022. V. 92. N 10. P. 940-949 (in Russian). DOI: 10.31857/S0869587322100085.
3. **Zhdaneev O.V., Korenev V.V., Rubtsov A.S.** Key technology development priorities for the oil refinery sector in Russia. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1314-1325. DOI: 10.1134/S1070427220090025.

4. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Пармон В.Н. Новые гетерогенные катализаторы на основе цеолитов с иерархической системой пор. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 3. С. 214-221. DOI: 10.7868/S0028242116030102.
5. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России. *Катализ в пром-сти*. 2021. Т. 21. № 5. С. 197-307. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-297-307.
6. Родионова Л.И., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И. Перспективы применения наноразмерных цеолитов в нефтехимии: синтез и каталитические свойства (обзор). *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 333-349. DOI: 10.1134/S0028242119030134.
7. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Улзий Б., Восмериков А.В., Туяа М. Физико-химические и каталитические свойства железно- и индийсодержащих цеолитов. *Нефтехимия*. 2013. Т. 53. № 2. С. 138-143. DOI: 10.7868/S0028242113020123.
8. Радомский В.С., Астапова Е.С., Радомский С.М. Структура и термические свойства цеолитов, модифицированных нанопорошками Fe и Cu. *Неорг. материалы*. 2015. Т. 51. № 10. С. 1081-1089. DOI: 10.7868/S0002337X15100139.
9. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5. *ТОХТ*. 2014. Т. 48. № 1. С. 77-82. DOI: 10.7868/S0040357114010023.
10. Echevsky G.V., Echevskaya O.G. Coking Mechanism and the Distribution of Agglomeration Products in High-Silica MFI-Type Zeolites. *Chem. Sustain. Dev.* 2023. V. 31. N 1. P. 20-31. DOI: 10.15372/CSD2023435.
11. Островский Н.М. Закоксование катализаторов: механизмы, модели, влияние. *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 1. С. 61-76. DOI: 10.31857/S0453881122010063.
12. Velichkina L., Barbashin Ya., Vosmerikov A. Effect of Acid Treatment on the Properties of Zeolite Catalyst for Straight-Run Gasoline Upgrading. *Catal. Res.* 2021. V. 1. N 4. P. 1-16. DOI: 10.21926/cr.2104004.
13. Müller M., Harvey G., Prins R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000. V. 34. P. 135-147. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00167-5.
14. Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Клягина К.С., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А. Сравнительный анализ свойств цеолита типа LTA в зависимости от метода получения: гидротермальный и ультразвуковой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 90-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.
15. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метатаолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725.
16. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Захаров О.Н., Цветова Е.В., Колобкова А.Е. Гранулированные низкомолекулярные цеолиты для извлечения катионов Со. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 6. С. 44-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
17. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Радомская В.И. Синтез, физико-химические и каталитические свойства СВК-цеолитов. *Журн. физ. химии*. 2007. Т. 81. № 10. С. 1814-1819.
4. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 3. P. 197-204. DOI: 10.1134/S0965544116030105.
5. Travkina O.S., Agliullin M.R., Kutepov B.I. State of the art in the industrial production and application of zeolite-containing adsorbents and catalysts in Russia. *Catal. Ind.* 2022. V. 14. N 1. P. 56-65. DOI: 10.1134/S207005042201010X.
6. Rodionova L.I., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Konnov S.V. Application of nanosized zeolites in petroleum chemistry: synthesis and catalytic properties (review). *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. N 4. P. 455-470. DOI: 10.1134/S0965544119040133.
7. Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Ulzii B., Vosmerikov A.V., Tuuya M. Physicochemical and catalytic properties of iron- and indium-containing zeolites. *Petrol. Chem.* 2013. V. 53. N 2. P. 121-126. DOI: 10.1134/S0965544113020126.
8. Radomskii V.S., Astapova E.S., Radomskii S.M. Structure and thermal properties of zeolites modified with Fe and Cu nanopowders. *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 10. P. 999-1007. DOI: 10.1134/S0020168515100131.
9. Erofeev V.I., Khomyakov I.S., Egorova L.A. Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 1. P. 71-76. DOI: 10.1134/S0040579514010023.
10. Echevsky G.V., Echevskaya O.G. Coking Mechanism and the Distribution of Agglomeration Products in High-Silica MFI-Type Zeolites. *Chem. Sustain. Dev.* 2023. V. 31. N 1. P. 20-31. DOI: 10.15372/CSD2023435.
11. Ostrovskii N.M. Coking of catalysts: mechanisms, models, and influence. *Kin. Catal.* 2022. V. 63. N 1. P. 52-66. DOI: 10.1134/S0023158422010062.
12. Velichkina L., Barbashin Ya., Vosmerikov A. Effect of Acid Treatment on the Properties of Zeolite Catalyst for Straight-Run Gasoline Upgrading. *Catal. Res.* 2021. V. 1. N 4. P. 1-16. DOI: 10.21926/cr.2104004.
13. Müller M., Harvey G., Prins R. Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000. V. 34. P. 135-147. DOI: 10.1016/S1387-1811(99)00167-5.
14. Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Rumyantsev R.N., Prozorov D.A. Comparative analysis of the properties of LTA type zeolite depending on the production method: hydrothermal and ultrasonic. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 90-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.
15. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M. Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation and ultrasonic treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 7. P. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725.
16. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zakharov O.N., Tsvetova E.V., Kolobkova A.E. Granulated low-modulus zeolites for extraction of Co cations. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 6. P. 44-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
17. Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Radomskaya V.I. The synthesis and physicochemical and catalytic properties of SHS zeolites. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 81. N 10. P. 1618-1622. DOI: 10.1134/S0036024407100135.

18. Чернов Е.Д., Лукоянов А.В., Анисимов В.И. Исследование влияния электронных корреляций на электронную структуру соединений  $\text{FeAlO}_3$  и  $\text{FeSiO}_3$ . *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 2021. Т. 159. № 4. С. 644-652. DOI: 10.31857/S0044451021040052.
19. Dyachenko A.A., Shorikov A.O., Lukoyanov A.V., Anisimov V.I. Two successive spin transitions in a wide range of pressure and coexistence of high- and low-spin states in clinoferrosilite  $\text{FeSiO}_3$ . *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 245121-245126. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245121.
20. Germov A.Y., Prokopyev D.A., Mikhalev K.N., Goloborodskiy B.Y., Uimin M.A., Yermakov A.E., Konev A.S., Minin A.S., Novikov S.I., Gaviko V.S., Murzakaev A.M. Quantitative phase analysis of magnetic Fe@C nanoparticles. *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102382-102390. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102382.
21. Boukhalov D.W., Gornostyrev Y.N., Uimin M.A., Korolev A.V., Yermakov A.E. Atomic, electronic and magnetic structure of graphene/iron and nickel interfaces: Theory and experiment. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 12. P. 9173-9179. DOI: 10.1039/c4ra14165b.
22. Бухвалов Д.В., Галахов В.Р., Шамин С.Н., Уймин М.А., Ермаков А.Е. Рентгеновская спектроскопия капсулированных в углерод наночастиц железа. *Журн. структур. химии*. 2015. Т. 56. № 3. С. 508-515. DOI: 10.15372/JSC20150313.
23. Клименко Н.Н., Киселева К.И., Делицын Л.М., Сигаев В.Н. Влияние добавки оксида кальция на свойства и структуру геополимеров строительного назначения на основе золы-уноса ТЭЦ-22. *Стекло и керамика*. 2022. Т. 95. № 2. С. 32-39. DOI: 10.14489/glc.2022.02.pp.032-039.
24. Подгородецкий Г.С., Горбунов В.Б., Агапов Е.А., Ерохов Т.В., Козлова О.Н. Проблемы и перспективы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ. Часть 1. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 6. С. 439-446. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-6-439-446.
25. Подгородецкий Г.С., Горбунов В.Б., Агапов Е.А., Ерохов Т.В., Козлова О.Н. Проблемы и перспективы утилизации золошлаковых отходов ТЭЦ. Часть 2. *Изв. вузов. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 7. С. 557-563. DOI: 10.17073/0368-0797-2018-7-557-563.
26. Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Журавлева Н.В., Потоккина Р.Р., Рудина Н.А., Ушаков В.А., Теряева Т.Н. Исследование алюмосиликатных микросфер из золы-уноса электростанций, использующих угли Кузбасса. *Химия твердого топлива*. 2015. № 4. С. 49-57. DOI: 10.7868/S0023117715040039.
27. Величкина Л.М., Зайковский В.И., Барбашин Я.Е., Рябова Н.В., Перевезенцев С.А., Восмериков А.В. Изменение физико-химических свойств никельсодержащего цеолита ZSM-5 при механической обработке. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2020. Т. 28. № 4. С. 378-386. DOI: 10.15372/KhUR2020242.
18. Chernov E.D., Lukoyanov A.V., Anisimov V.I. Effect of Electronic Correlations on the Electronic Structures of the  $\text{FeAlO}_3$  and  $\text{FeSiO}_3$  Compounds. *J. Experim. Theor. Phys.* 2021. V. 132. N 4. P. 548-555. DOI: 10.1134/S1063776121040221.
19. Dyachenko A.A., Shorikov A.O., Lukoyanov A.V., Anisimov V.I. Two successive spin transitions in a wide range of pressure and coexistence of high- and low-spin states in clinoferrosilite  $\text{FeSiO}_3$ . *Phys. Rev. B*. 2016. V. 93. P. 245121-245126. DOI: 10.1103/PhysRevB.93.245121.
20. Germov A.Y., Prokopyev D.A., Mikhalev K.N., Goloborodskiy B.Y., Uimin M.A., Yermakov A.E., Konev A.S., Minin A.S., Novikov S.I., Gaviko V.S., Murzakaev A.M. Quantitative phase analysis of magnetic Fe@C nanoparticles. *Mater. Today Commun.* 2021. V. 27. P. 102382-102390. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102382.
21. Boukhalov D.W., Gornostyrev Y.N., Uimin M.A., Korolev A.V., Yermakov A.E. Atomic, electronic and magnetic structure of graphene/iron and nickel interfaces: Theory and experiment. *RSC Adv.* 2015. V. 5. N 12. P. 9173-9179. DOI: 10.1039/c4ra14165b.
22. Galakhov V.R., Shamin S.N., Uimin M.A., Ermakov A.E., Bukhalov D.W. X-ray spectroscopy of carbon-encapsulated iron nanoparticles. *J. Struct. Chem.* 2015. V. 56. N 3. P. 478-485. DOI: 10.1134/S0022476615030130.
23. Klimentenko N.N., Kiseleva K.I., Delitsyn L.M., Sigaev V.N. Microstructure of fly ash-based geo-polymers for applications in sustainable construction. *Steklo Keram.* 2022. V. 95. N 2. P. 32-39 (in Russian). DOI: 10.14489/glc.2022.02.pp.032-039.
24. Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 1. *Steel Translation*. 2018. V. 48. N 6. P. 339-345. DOI: 10.3103/S0967091218060074.
25. Podgorodetskii G.S., Gorbunov V.B., Agapov E.A., Erokhov T.V., Kozlova O.N. Processing ash and slag wastes from thermal power stations. Part 2. *Steel Translation*. 2018. V. 48. N 7. P. 435-440. DOI: 10.3103/S0967091218070136.
26. Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Rudina N.A., Ushakov V.A., Zhuravleva N.V., Potokina R.R., Teryaeva T.N. Aluminosilicate microspheres from the fly ash of Kuzbass coal-burning power stations. *Solid Fuel Chem.* 2015. V. 49. N 4. P. 245-253. DOI: 10.3103/S0361521915040035.
27. Velichkina L.M., Zaikovskii V.I., Barbashin Ya.E., Ryabova N.V., Perevezentsev S.A., Vosmerikov A.V. Changes in the Physicochemical Properties of Nickel-Containing ZSM-5 Zeolite under Mechanical Treatment. *Chem. Sustain. Dev.* 2020. V. 28. N 4. P. 366-374. DOI: 10.15372/CSD2020242.

Поступила в редакцию 28.06.2023

Принята к опубликованию 30.08.2023

Received 28.06.2023

Accepted 30.08.2023