

## СИНТЕЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ЦЕОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Л.Л. Коробицына, В.В. Козлов, М.Р. Шолидодов, Л.М. Величкина, Я.Е. Барбашин, Л.К. Алтунина

Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X)\*, Владимир Валерьевич Козлов (ORCID 0000-0002-3381-2692), Мехроб Рустамбекович Шолидодов (ORCID 0000-0002-6642-9374), Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796), Яков Евгеньевич Барбашин (ORCID 0000-0003-4616-0918), Любовь Константиновна Алтунина (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Лаборатория коллоидной химии нефти, Институт химии нефти СО РАН, Академический пр., 4, Томск, Российская Федерация, 634055

Лаборатория каталитической переработки легких углеводородов Институт химии нефти СО РАН, Академический пр., 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: kl@ipc.tsc.ru\*, kozlov\_vv2004@mail.ru, sholidodov93@inbox.ru, mps@ipc.tsc.ru, dmeps@ipc.tsc.ru, alk@ipc.tsc.ru

*В настоящей работе представлены результаты поисковых исследований в области синтеза цеолита типа ZSM-5 с использованием глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в качестве структурообразующих добавок. Синтез цеолитов проводился методом гидротермального синтеза. В качестве источника кремния и алюминия использовались натриевая соль кремниевой кислоты и водная соль (нонагидрат) нитрата алюминия. В качестве структурообразующих добавок, необходимых для инициации роста кристаллов цеолита, использовались бинарные и тройные системы ГЭР: «хлорид холина – карбамид», «пентаэритрит – карбамид», «пентаэритрит – хлорид холина», «карбамид – хлорид холина – пентаэритрит» и «пентаэритрит – карбамид – борная кислота». Исследование синтезированных материалов методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа показало успешность получения цеолитов в присутствии всех структурообразующих добавок, за исключением синтеза с бинарной системой «пентаэритрит – хлорид холина» в качестве структурообразующей добавки. Для успешно синтезированных образцов цеолитов были определены структурные параметры: величина удельной поверхности, распределение и размер пор каналов. Установлено, что синтез цеолита в присутствии различных ГЭР приводит к образованию более мезопористых цеолитов, имеющих при этом меньший размер пор, по сравнению с ранее синтезированным цеолитом сравнения. Исследование морфологических особенностей поверхности цеолитов, синтезированных с использованием разных ГЭР, показало существенное различие в природе и форме элементарных частиц цеолита. Использование более сложных тройных систем ГЭР в качестве структурообразующих добавок приводит к формированию большего набора различных форм цеолитных частиц, имеющих одинаковый элементный состав. Исследование кислотных характеристик синтезированных образцов и сопоставление их с характеристиками ранее полученного и применяемого цеолита позволяет выдвинуть предположение о потенциальной способности цеолитов проявлять каталитическую активность в составе катализаторов переработки углеводородов.*

**Ключевые слова:** цеолит ZSM-5, синтез цеолита, глубокие эвтектические растворители, структурообразующая добавка, структура, кислотные центры

### Для цитирования:

Коробицына Л.Л., Козлов В.В., Шолидодов М.Р., Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Алтунина Л.К. Синтез высококремнеземных цеолитов с использованием глубоких эвтектических растворителей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 76–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.14t.

### For citation:

Korobitsyna L.L., Kozlov V.V., Sholidodov M.R., Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Altunina L.K. Synthesis of high silica zeolites using deep eutectic solvents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 76–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.14t.

## SYNTHESIS OF HIGH SILICA ZEOLITES USING DEEP EUTECTIC SOLVENTS

L.L. Korobitsyna, V.V. Kozlov, M.R. Sholidodov, L.M. Velichkina, Ya.E. Barbashin, L.K. Altunina

Ludmila L. Korobitsyna (ORCID 0000-0003-1679-483X)\*, Vladimir V. Kozlov (ORCID 0000-0002-3381-2692), Mekhrob R. Sholidodov (ORCID 0000-0002-6642-9374), Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796), Yakov E. Barbashin (ORCID 0000-0003-4616-0918), Liubov K. Altunina (ORCID 0000-0001-9502-1864)

Laboratory of Colloidal Petroleum Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Academic ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

Laboratory of Catalytic Conversion of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Academic ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: kll@ipc.tsc.ru\*, kozlov\_vv2004@mail.ru, sholidodov93@inbox.ru, mps@ipc.tsc.ru, dmpe@ipc.tsc.ru, alk@ipc.tsc.ru

*This paper presents the results of exploratory research in the field of synthesis of zeolite type ZSM-5 using deep eutectic solvents (DES) as structure-forming additives. The synthesis of zeolites was carried out by hydrothermal synthesis. As a source of silicon and aluminum, the sodium salt of silicic acid and the aqueous salt (nonhydrate) of aluminum nitrate were used. Binary and triple DES systems were used as structure-forming additives necessary for the initiation of the growth of zeolite crystals: "choline chloride – urea", "pentaerythritol – urea", "pentaerythritol – choline chloride", "urea – choline chloride – pentaerythritol" and "pentaerythritol – urea - boric acid". The study of synthesized materials by IR spectroscopy and X-ray phase analysis showed the success of obtaining zeolites in the presence of all structure-forming additives, with the exception of synthesis with the binary system "pentaerythritol - choline chloride" as a structure-forming additive. Structural parameters were determined for successfully synthesized zeolite samples: the specific surface area, distribution and pore size of the channels. It was found that the synthesis of zeolite in the presence of various DES leads to the formation of more mesoporous zeolites, having a smaller pore size, compared with the previously synthesized comparison zeolite. The study of the morphological features of the surface of zeolites synthesized using different DES showed a significant difference in the nature and shape of elementary zeolite particles. The use of more complex triple DES systems as structure-forming additives leads to the formation of a larger set of different forms of zeolite particles having the same elemental composition. The study of the acid characteristics of the synthesized samples and their comparison with the characteristics of the previously obtained and used zeolite allows us to put forward an assumption about the potential ability of zeolites to exhibit catalytic activity in the composition of catalysts for the processing of hydrocarbons.*

**Key words:** zeolite ZSM-5, zeolite synthesis, deep eutectic solvents, structure-forming additive, structure, acid centers

## ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты, или молекулярные сита, – самые распространенные и промышленно важные компоненты каталитических систем, повсеместно применяемых предприятиями, занимающимися нефтепереработкой и нефтехимическим синтезом. До недавнего времени инновационное развитие отечественной нефтегазохимии и нефтегазопереработки строилось на приобретении готовых технологий и катализаторов за рубежом. Однако в последнее время, в связи с санкционной политикой и уходом ряда западных нефтеперерабатывающих компа-

ний, ситуация разительно меняется. Появилась высокая потребность замещения «импортных» технологий переработки углеводородов на отечественные. Необходимость ускоренного перехода к новым эффективным экологически чистым технологиям, обеспечивающим устойчивое развитие и прогресс отечественной нефтехимии, требует от российских исследователей разработки отечественных каталитических систем, в том числе на основе цеолитов.

В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск новых направлений в синтезе

цеолитов с использованием дешевых и промышленно доступных реагентов [1-3]. Кроме этого, в мировой научной среде существует интерес к улучшению синтетических стратегий, используемых при получении цеолитов, поскольку сам процесс синтеза оказывает значительное влияние на свойства цеолита.

Большое влияние на качество высококремнеземных цеолитов при их синтезе оказывают структурообразующие добавки. В качестве таких добавок можно использовать соединения тетраалкиламмония или фосфония, однако, ввиду высокой стоимости и небольшого объема производства алкиламмониевых и алкилфосфониевых оснований, стала очевидной неперспективность промышленного получения цеолитов на их основе [4-5].

В последние годы в зарубежных научных изданиях появились результаты работ, в которых в качестве структурообразующих добавок предлагаются глубокие эвтектические растворители (ГЭР), важным преимуществом которых является возможность синтеза цеолита в более мягких, экологических и безопасных условиях [6-11]. ГЭР – это системы, которые включают в себя два и более соединений в виде смеси, состоящей из донора водородной связи и ее акцептора, характеризующейся при определенном соотношении компонентов точкой плавления (эвтектической) намного более низкой, чем у любого из отдельных компонентов [12-16].

В настоящей работе представлены результаты синтеза цеолита типа ZSM-5 в присутствии бинарных и тройных эвтектических смесей ГЭР в качестве структурообразующих добавок.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве структурообразующих добавок для синтеза цеолита были выбраны бинарные и тройные системы ГЭР. Системы ГЭР состояли из смесей компонентов в определенном мольном соотношении, равным эвтектическому. Состав систем ГЭР, соотношение компонентов в них и краткое название представлены в табл. 1.

Выбор компонентов ГЭР обусловлен следующим. Имеется информация о применении в качестве структурообразующих добавок карбамида и пентаэритрита в качестве мономеров [17-19]. Интерес к использованию хлорида холина заключается в наличии научного опыта (по литературным источникам) по исследованию его применимости в синтезе цеолитных материалов. А ГЭР «пентаэритрит : карбамид : борная кислота» успешно применен в составе нефтевытесняющих химических

композиций как агент с уникальными физико-химическими свойствами [20-21].

Таблица 1

#### Состав структурообразующих добавок при синтезе цеолита

Table 1. Composition of structure-forming additives in the synthesis of zeolite

Краткое название	Состав/соотношение компонентов, моль
ГЭР-1	«XX : карб» / 33 : 67
ГЭР-2	«ПЭР : карб» / 40 : 60
ГЭР-3	«ПЭР : XX» / 50 : 50
ГЭР-4	«карб : XX : ПЭР» / 44 : 36 : 20
ГЭР-5	«ПЭР : карб : БК» / 24 : 36 : 40

Примечание: «XX» – хлорид холина, «карб» – карбамид, «ПЭР» – пентаэритрит, «БК» – борная кислота  
Note: "XX" - choline chloride, "carb" - urea, "PER" - pentaerythritol, "BK" - boric acid

Синтез цеолитов проводился методом гидротермального синтеза [1]. Соотношение основных исходных реагентов синтеза цеолита ZSM-5 задавалось с расчетом на получение цеолита с силикатным модулем (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), равным 40, являющимся традиционно наиболее применяемым цеолитом для приготовления катализаторов нефтепереработки. В качестве источника кремния был использован полученный водный раствор натриевой соли кремневой кислоты  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , а в качестве источника алюминия – водная соль (нонагидрат) нитрата алюминия  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Синтезы проводили в стальных реакторах-автоклавах при температуре 170 °С в течение 72-168 ч.

Синтезированные образцы цеолитов прокаливали при 550 °С и путем декатионирования водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (25 мас. %) переводили в активную Н-форму.

Структуру синтезированных цеолитов оценивали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). ИК спектры цеолитов получали на ИК-Фурье спектрометре с модулем TermoElectron «Nicolet 5700» в области 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Исследования РФА проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов  $2\theta = 10-70^\circ$ .

Морфологию поверхности образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 3000 при ускоряющем напряжении 15кВ в режиме снятия зарядки с образца (электронная пушка  $5 \times 10^{-2}$  Па, камера для образца 30-50 Па). Элементный анализ проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70.

Определение удельной поверхности и пористости цеолитов проводили методом Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора «SorbtoMeter M» (ЗАО «КАТАКОН»).

Кислотные свойства цеолитов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе и их количеству [22].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования образцов синтезированных материалов с помощью метода ИК-спектроскопии показали, что наличие полос поглощения при 550-560 и 450  $\text{см}^{-1}$  свидетельствуют о формировании кристаллической структуры цеолита типа ZSM-5 в образцах, полученных с использованием ГЭР-1, ГЭР-2, ГЭР-4 и ГЭР-5 [23]. Так, полоса поглощения с максимумом в области 550-560  $\text{см}^{-1}$ , определяющая структуру цеолита, относится к колебаниям по внешним связям тетраэдров  $\text{SiO}_4$  и  $\text{AlO}_4$  и обусловлена присутствием сдвоенных четырех-, пяти- и шестичленных колец в каркасе. Отношение интенсивностей полос поглощения в области 550 и 450  $\text{см}^{-1}$  позволяет оценить степень кристаллическости исследуемых образцов (рис. 1).

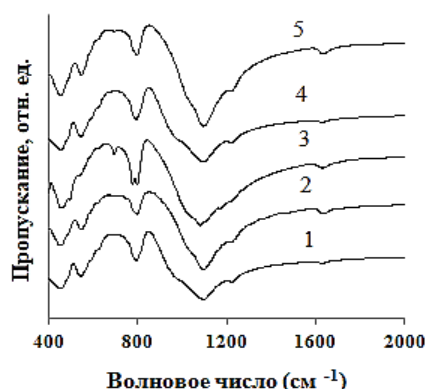


Рис. 1. ИК спектры синтезированных образцов с ГЭР-1 (1), ГЭР-2 (2), ГЭР-3 (3), ГЭР-4 (4), ГЭР-5 (5)  
Fig. 1. IR-spectra of synthesized samples with DES-1 (1), DES-2 (2), DES-3 (3), DES-4 (4), DES-5 (5)

Методом РФА подтверждено, что набор характеристических полос в области углов отражения  $2\theta = 23-25$  град свидетельствует о фазовой чистоте цеолитов и соответствует типу ZSM-5 [20] (рис. 2).

Все полученные образцы синтезированных материалов на основе ГЭР (за исключением образца на основе ГЭР-3) имеют дифракционные полосы, идентичные рефлексам чистых цеолитов. В образце синтезированного материала на основе

ГЭР-3 определена, преимущественно, фаза кварца при отсутствии полос поглощения, отвечающих за кристаллическую структуру цеолита.

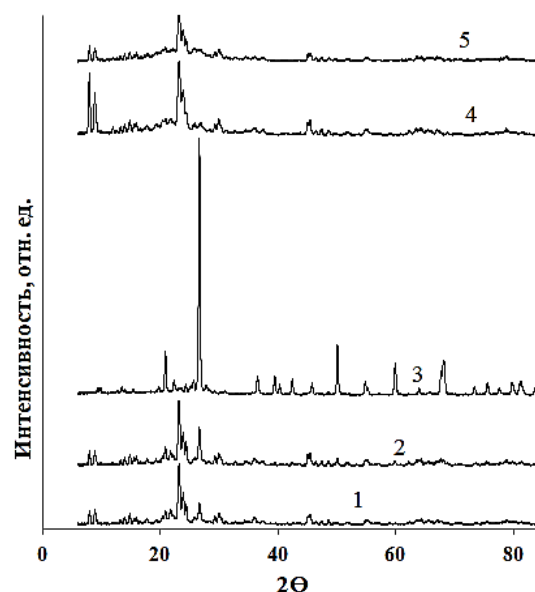


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных образцов с ГЭР-1 (1), ГЭР-2 (2), ГЭР-3 (3), ГЭР-4 (4), ГЭР-5 (5)

Fig. 2. Diffractograms of synthesized samples with DES-1 (1), DES-2 (2), DES-3 (3), DES-4 (4), DES-5 (5)

Для цеолита на основе ГЭР-1, синтезированного за 120 ч, степень кристаллическости составила 90%. Образцы цеолита на основе ГЭР-2, ГЭР-4 и ГЭР-5, полученные соответственно за 144, 72 и 168 ч синтеза, имели степень кристаллическости 80, 87 и 83% соответственно.

В табл. 2 приведены результаты сравнительных исследований структурных характеристик (удельной поверхности и объема пор) ранее синтезированного образца цеолита ZSM-5 (цеолит сравнения – цеол. сравн.), с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки, и цеолитов, полученных с использованием ГЭР.

Наибольшее значение суммарной удельной поверхности, поверхности микропор, общего объема пор, объема микропор и размера пор характерна для образца цеолита сравнения. Из образцов, синтезированных с ГЭР, самая маленькая величина измеренной удельной поверхности оказалась у образца ГЭР-5 (280  $\text{м}^2/\text{г}$ ), который имеет также минимальное количество мезопор. Максимальное количество мезопор (рассчитанное через объем и размер пор) зафиксировано для образца, синтезированного с ГЭР-1.

Таким образом, анализ структурных характеристик показал, что добавление при синтезе цеолита в реакционную смесь различных ГЭР привело

к образованию более мезопористых цеолитов, имеющих при этом меньший размер пор, чем у цеолита сравнения.

Таблица 2

Структурные характеристики цеолитов  
Table 2. Structural characteristics of zeolites

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{мезо}}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{\text{микро}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{общ}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{мезо}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{микро}}$ , см <sup>3</sup> /г
цеол. сравн.	333	102	231	0,201	0,021	0,180
ГЭР-1	317	139	178	0,149	0,063	0,086
ГЭР-2	304	89	215	0,133	0,032	0,101
ГЭР-4	322	94	228	0,148	0,039	0,109
ГЭР-5	280	61	219	0,112	0,021	0,091

В продолжение исследований структурных характеристик была изучена морфология поверхности синтезированных образцов цеолитов. На рис. 3 представлены микрофотографии поверхности синтезированных цеолитов с использованием структурообразующих добавок ГЭР-1, ГЭР-2, ГЭР-4 и ГЭР-5. В результате исследований установлено,

что при использовании разных структурообразующих добавок структура и форма зерен цеолита различается. Цеолит на основе ГЭР-1 состоит из двух типов частиц (кристаллов). Первая группа – это кристаллы с размером 1,5-2,5 нм с формой, близкой к сферической. Вторая группа частиц – плотноупакованные агломераты мелких сферических частиц, имеющие также сфероподобную форму размером 16-20 нм (рис. 3а).

Образцы цеолита, полученные с использованием ГЭР-2 и ГЭР-4, имеют в составе три группы частиц (рис. 3б и 3в). Наряду с частицами, характерными для образца цеолита, полученного с ГЭР-1, обнаружены гексагональные кристаллы правильной формы с размерами 3-5 мкм на 10-12 мкм. Образец цеолита с ГЭР-5 представлен в виде большего набора частиц: в дополнение к обнаруженным формам частиц в предыдущих цеолитах, в исследуемом образце зафиксированы частицы размером менее 1 мкм, равномерно покрывающие крупные агломераты, и гексагональные кристаллы правильной формы с шириной 0,8-1 мкм и длиной 7-10 мкм (рис. 3г).

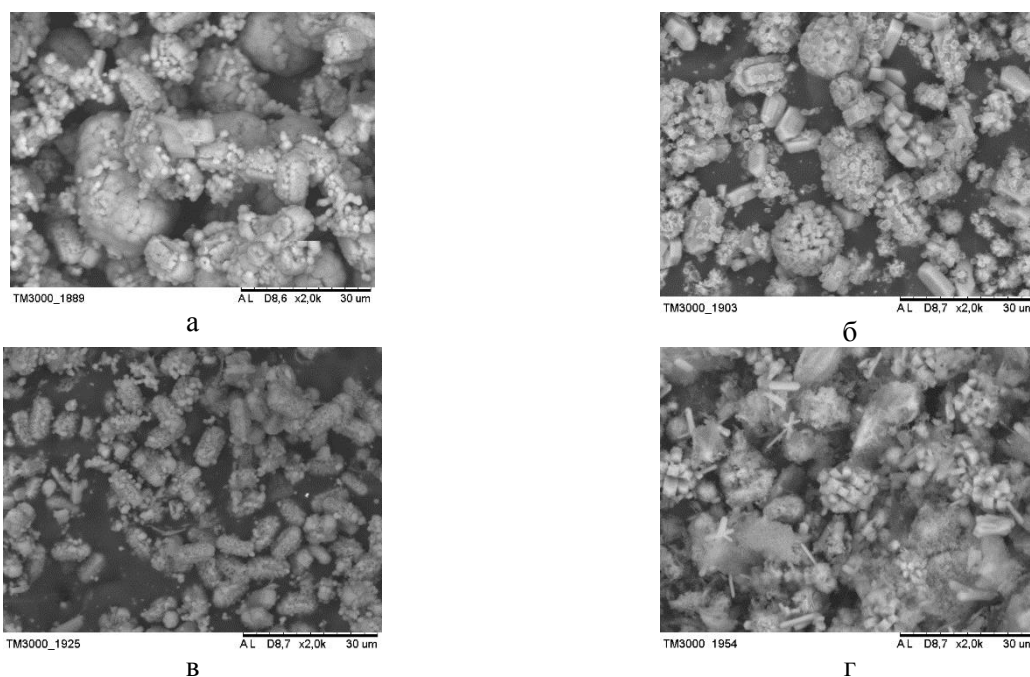


Рис. 3. Морфология поверхности образцов цеолитов, приготовленных с ГЭР-1 (а), ГЭР-2 (б), ГЭР-4 (с), ГЭР-5 (д)  
Fig. 3. Surface morphology of zeolite samples prepared with DES-1 (a), DES-2 (b), DES-4 (c), DES-5 (d)

Сложно объяснить механизм образования различающихся по форме частиц цеолита, но использование в качестве структурообразующей добавки более сложной тройной смеси ГЭР (ГЭР-4 и ГЭР-5) приводит к возникновению большего количества видов частиц цеолита.

В этом направлении необходимо тщательное исследование, которое, возможно, позволит установить корреляцию между природой структурообразующей добавки и формой кристаллов.

Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ образцов, снятый с широкой области по-

верхности, показал похожее распределение кремния, алюминия и кислорода, соответствующее в целом задаваемому силикатному модулю 40. В продолжение настоящей работы планируется детальное исследование природы и состава отдельных частиц различных форм.

Одной из важных характеристик для цеолитов, применяемых для приготовления катализаторов, является наличие активных центров, обуславливающих, впоследствии, каталитическую активность самого цеолита. В табл. 3 показаны результаты исследования кислотных свойств синтезированных цеолитов с ГЭР в качестве структурообразующей добавки и ранее синтезированного образца цеолита ZSM-5 (цеол. сравн.).

Все цеолиты по данным ТПД аммиака имеют два максимума на термодесорбционных кривых. Первый максимум связан с десорбцией аммиака с низкотемпературных кислотных центров цеолитов и находится в интервале температур 100-300 °С. Второй максимум на термодесорбционных кривых соответствует высокотемпературным кислотным центрам в области десорбции аммиака 300-600 °С. Установлено, что образцы цеолитов, полученные с использованием ГЭР, имеют кислотные характеристики, сопоставимые с кислотностью образца ранее синтезированного цеолита ZSM-5, за исключением силы кислотных центров второго пика.

Таблица 3

**Кислотные свойства цеолитов**  
**Table 3. Acidic properties of zeolites**

Образец	T <sub>макс. пика</sub> , °С		С <sub>кислотных центров</sub> , МКМОЛЬ/Г		
	T <sub>I</sub>	T <sub>II</sub>	C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C <sub>Σ</sub>
Цеол. сравн.	200	365	618	318	936
ГЭР-1	175	425	598	331	929
ГЭР-2	220	435	476	327	803
ГЭР-4	215	425	583	336	919
ГЭР-5	210	435	492	311	803

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 ранее синтезированного ZSM-5 меньше силы аналогичных центров образцов, приготовленных с ГЭР. Для образцов, синтезированных с применением ГЭР различного состава, наименьшая сила кислотных центров обоих типов характерна для образца с ГЭР-1, а наибольшая – для образца с

ГЭР-2. При этом для цеолита с ГЭР-1, по сравнению с другими образцами, характерно максимальное количество низкотемпературных кислотных центров. Концентрации высокотемпературных кислотных центров для всех исследованных образцов отличаются незначительно. В целом, можно отметить, что по суммарному количеству кислотных центров схожи образцы с ГЭР-1 и ГЭР-4, другую пару образцов с практически одинаковой кислотностью составляют с ГЭР-2 и ГЭР-5. Таким образом, применение ГЭР при синтезе позволило получить образцы, имеющие более сильные кислотные центры, что должно способствовать повышению каталитической активности систем, созданных на основе этих цеолитов.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате выполнения поисковых фундаментальных исследований были проведены синтезы образцов цеолитов ZSM-5 с применением бинарных и тройных систем ГЭР в качестве структурообразующих добавок: «хлорид холина – карбамид», «пентаэритрит – карбамид», «пентаэритрит – хлорид холина», «карбамид – хлорид холина – пентаэритрит» и «пентаэритрит – карбамид – борная кислота».

Исследования образцов получившихся материалов методами ИК-спектроскопии и PCA показали, что не все синтезы привели к формированию цеолитной структуры. Была установлена успешность получения цеолита в присутствии структурообразующих добавок: «хлорид холина – карбамид», «пентаэритрит – карбамид», «карбамид – хлорид холина – пентаэритрит» и «пентаэритрит – карбамид – борная кислота». Подтверждено также, что получившиеся образцы идентифицированы как цеолит структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40. Исследование величины удельной поверхности и распределения размера и объема пор в образцах синтезированных цеолитов показало их сопоставимость с образцом сравнения, ранее синтезированным и применяемым цеолитом типа ZSM-5.

Исследование морфологии поверхности синтезированных образцов цеолитов показало различия в форме и размере получившихся частиц. Продемонстрировано, что использование более сложных тройных систем ГЭР в качестве структурообразующих добавок приводит к формированию различных форм цеолитных частиц, причем имеющих одинаковый элементный состав.

Для всех получившихся образцов цеолитов были определены кислотные характеристики, отвечающие за каталитическую активность цеолита в составе катализаторов. По этим характеристикам полученные образцы цеолитов сопоставимы с ранее синтезированным и зарекомендовавшим себя

образцом цеолита сравнения ZSM-5. Однако в полной мере о каталитической активности и пригодности в качестве компонента каталитических систем можно будет судить только после соответствующих испытаний.

Достоинством работы, результаты которой представлены в настоящей статье, является то, что показана принципиальная возможность использования бинарных и тройных систем ГЭР в качестве структурообразующих добавок при гидротермальном синтезе цеолитных материалов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках инициативного проекта Института химии нефти СО РАН

на 2023 г. и в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

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

The work was carried out within the framework of the initiative project of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS for 2023 and within the framework of the state assignment of the Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, funded 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.

#### 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.
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., Туяя М.** Физико-химические и каталитические свойства железо- 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

#### 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. **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., Tuya 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-

- 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. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2023. Т. 31. № 1. С. 20-31. DOI: 10.15372/KhUR2023435.
  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 метакеолина 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.
  18. **Чернов Е.Д., Лукоянов А.В., Анисимов В.И.** Исследование влияния электронных корреляций на электронную структуру соединений FeAlO<sub>3</sub> и FeSiO<sub>3</sub>. *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 clinoferrisilite FeSiO<sub>3</sub>. *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. **Boukhvalov 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.
  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. **Chernov E.D., Lukoyanov A.V., Anisimov V.I.** Effect of Electronic Correlations on the Electronic Structures of the FeAlO<sub>3</sub> and FeSiO<sub>3</sub> 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 clinoferrisilite FeSiO<sub>3</sub>. *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. **Boukhvalov 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.



- 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.
  22. Galakhov V.R., Shamin S.N., Uimin M.A., Ermakov A.E., Bukhvalov 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. Klimenko 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 07.07.2023

Принята к опубликованию 31.08.2023

Received 07.07.2023

Accepted 31.08.2023