

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕОЛИТА СТРУКТУРНОГО ТИПА MFI НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Л.Л. Коробицына, Л.М. Величкина, Ж.Б. Будаев, М.Р. Шолитодов

Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X), Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796)\*, Жаргал Баирович Будаев (ORCID 0000-0001-7539-7282)

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

E-mail: kll@ipc.tsc.ru, mps@ipc.tsc.ru\*, budaev17@mail.ru

Мехроб Рустамбекович Шолитодов (ORCID 0000-0002-6642-9374)

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

E-mail: sholidodov93@inbox.ru

*В данной работе в процессах неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти изучена каталитическая активность цеолитов типа MFI, синтезированных с использованием нового класса экологически безопасных структурообразующих добавок на основе глубоких эвтектических растворителей. Цеолиты с силикатным модулем, равным 40, были получены методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующих добавок глубоких эвтектических растворителей в различных сочетаниях и соотношениях. Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа определена принадлежность полученных цеолитов к типу MFI и их кристалличность. Установлено влияние при синтезе цеолитов состава реакционной смеси и длительности синтеза на каталитическую активность и селективность полученных цеолитных катализаторов в рассматриваемых процессах. В зависимости от состава бинарных и тройных эвтектических смесей глубоких эвтектических растворителей, используемых при синтезе, каталитическая активность цеолитов снижается в ряду: карбамид – холинхлорид - пентаэритрит  $\geq$  пентаэритрит - карбамид > холинхлорид - карбамид > пентаэритрит – карбамид - борная кислота. Показано, что использование при синтезе цеолитов в качестве структурообразующих добавок смесей пентаэритрит - карбамид или пентаэритрит – карбамид - холинхлорид позволило получить катализаторы с максимальной каталитической активностью в процессах переработки метана и прямогонной бензиновой фракции нефти. Применение экологически безопасных глубоких эвтектических растворителей в качестве структурообразующих добавок при синтезе цеолитов открывает новые возможности их получения без использования токсичных веществ. Каталитические свойства цеолитов, полученных с новыми структурообразующими добавками, не уступают, а по некоторым аспектам и превосходят характеристики цеолитов, синтезированных традиционными структурообразователями.*

**Ключевые слова:** цеолит MFI, глубокие эвтектические растворители, метан, бензин, переработка

### Для цитирования:

Коробицына Л.Л., Величкина Л.М., Будаев Ж.Б., Шолитодов М.Р. Исследование влияния способа получения цеолита структурного типа MFI на его каталитическую активность в процессах переработки углеводородного сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 50–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.4t.

### For citation:

Korobitsyna L.L., Velichkina L.M., Budaev Zh.B., Sholidodov M.R. Investigation of the influence of the method for obtaining zeolite of the structural type MFI on its catalytic activity in the processing of hydrocarbon raw materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 50–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.4t.

## INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE METHOD FOR OBTAINING ZEOLITE OF THE STRUCTURAL TYPE MFI ON ITS CATALYTIC ACTIVITY IN THE PROCESSING OF HYDROCARBON RAW MATERIALS

L.L. Korobitsyna, L.M. Velichkina, Zh.B. Budaev, M.R. Sholidodov

Ludmila L. Korobitsyna (ORCID 0000-0003-1679-483X), Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796)\*, Zhargal B. Budaev (ORCID 0000-0001-7539-7282)

Laboratory of Catalytic Conversion of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: kll@ipc.tsc.ru, mps@ipc.tsc.ru\*, budaev17@mail.ru

Mekhrob R. Sholidodov (ORCID 0000-0002-6642-9374)

Laboratory of Colloidal Petroleum Chemistry, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: sholidodov93@inbox.ru

*In this work, the catalytic activity of MFI-type zeolites synthesized using a new class of environmentally friendly structure-forming additives based on deep eutectic solvents was studied in the processes of non-oxidative conversion of methane and upgrading of straight-run gasoline fraction of oil. Zeolites with a silicate modulus of 40 were obtained by hydrothermal synthesis from alkaline aluminosilica gels using deep eutectic solvents as structure-forming additives in various combinations and ratios. By means of IR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, the obtained zeolites belong to the MFI type and their crystallinity was determined. During the synthesis of zeolites, the influence of the composition of the reaction mixture and the duration of synthesis on the catalytic activity and selectivity of the obtained zeolite catalysts in the processes under consideration was established. Depending on the composition of binary and ternary eutectic mixtures of deep eutectic solvents used in the synthesis, the catalytic activity of zeolites decreases in the series: carbamide - choline chloride - pentaerythritol  $\geq$  pentaerythritol - urea > choline chloride - urea > pentaerythritol - urea - boric acid. It is shown that the use of mixtures of pentaerythritol - urea or pentaerythritol - carbamide - choline chloride in the synthesis of zeolites as structure-forming additives made it possible to obtain catalysts with maximum catalytic activity in the processing of methane and straight-run gasoline fraction of oil. The use of environmentally friendly deep eutectic solvents as structure-forming additives in the synthesis of zeolites opens up new possibilities for their production without the use of toxic substances. The catalytic properties of zeolites obtained with new structure-forming additives are not inferior, and in some aspects even exceed those of zeolites synthesized with traditional structure-forming agents.*

**Key words:** zeolite MFI, deep eutectic solvents, methane, gasoline, refining

### ВВЕДЕНИЕ

Высококремнеземные цеолиты типа MFI или их другое название ZSM-5 широко применяются в процессах каталитического крекинга, гидродеароматизации, депарафинизации и изодепарафинизации топлив и масел и др. [1-11], а также неокислительной конверсии метана [12-15] и облагораживании прямогонных бензиновых фракций [16-18].

Цеолит MFI в РФ производится, главным образом, под товарными марками ЦВК, ЦВМ и ЦВН по отечественной технологии, разработанной во ВНИИНП еще в 1970-1980 гг. Цеолит MFI по

своим свойствам значительно уступает своим импортным аналогам. Если основные мировые производители выпускают цеолиты с размерами кристаллов 200-400 нм, то отечественные предприятия поставляют на рынок цеолит MFI с размером кристаллов до 2-5 мкм. Как следствие, катализаторы на основе таких цеолитов характеризуются низкой эффективностью, повышенным коксообразованием и высокой скоростью дезактивации [11]. Учитывая современную потребность отечественной нефтепереработки и нефтехимии в активных, селективных и стабильных цеолитных катализаторах, совершенствование способов их синтеза является актуальной задачей [19-21].

В научной периодике последних лет появились работы по применению глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в различных сферах [22-26]. Интерес к этим объектам вызван не только их химическими свойствами, но и их нетоксичностью, нелетучестью и биодegradируемостью, что делает их экологически приемлемыми растворителями для проведения химических и биотехнологических процессов. О применении ГЭР в качестве структурообразующих добавок (темплатов) при синтезе высококремнеземных цеолитов информация практически отсутствует.

В настоящей работе в процессах переработки метана и прямогонной бензиновой фракции нефти исследована каталитическая активность цеолитов MFI, синтезированных с использованием новых структурообразующих добавок - ГЭР на основе бинарных и тройных эвтектических смесей хлорида холина, карбамида и пентаэритрита.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цеолиты MFI с силикатным модулем (мольное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), равным 40, были получены методом гидротермального синтеза из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующих добавок (темплатов) ГЭР в различных сочетаниях. Образец ГЭР-1 был синтезирован из реакционной смеси с добавлением комплекса холинхлорид:карбамид в соотношении 33:67, ГЭР-2 - пентаэритрит:карбамид в соотношении 40:60, ГЭР-4 - карбамид:холинхлорид:пентаэритрит в соотношении 44:36:20, ГЭР-5 - пентаэритрит:карбамид:борная кислота в соотношении 24:36:40. Комплексные смеси ГЭР были получены авторами [22].

Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах в течение 4-7 сут. при температуре 175 °С. После окончания кристаллизации твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, отмывали от избытка щелочи дистиллированной водой и высушивали при 100 °С в атмосфере воздуха в течение 8 ч. Для удаления темплата полученные образцы прокаливали при 560 °С в течение 16 ч в атмосфере воздуха. Перевод цеолитов в активную H-форму осуществляли декатионированием 25% водным раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в течение 2 ч при 90 °С с последующим промыванием дистиллированной водой и прокаливанием при 550 °С в течение 6 ч.

Качество полученных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК спектры синтезированных цеолитов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 5700» в области 2000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

Степень кристалличности цеолитов определяли методом ИК-спектроскопии по методике, описанной в работе [27]. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов 10-70°.

Каталитическую активность цеолитов, синтезированных с ГЭР, определяли в проточных установках с неподвижным слоем катализатора в процессе неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,9% об.) проводили в установке проточного типа при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000  $\text{ч}^{-1}$  и атмосферном давлении. Образец катализатора помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 12 мм. Объем катализатора в кварцевом реакторе составлял 1  $\text{cm}^3$ , а размер частиц катализатора 0,5-1,0 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе гелия до 750 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин, после чего начинали подавать метан с объемной скоростью 1000  $\text{ч}^{-1}$ . Для предотвращения конденсации или прочной адсорбции образующихся в процессе реакции высококипящих углеводородов трубку на выходе из реактора и 6-ходовой кран для отбора проб на анализ нагревали до температуры 220 °С. В качестве катализаторов для процесса неокислительной конверсии метана были выбраны Mo/MFI системы. Катализаторы 4% Mo/MFI готовили методом сухого механического смешения в шаровой вибромельнице KM-1 в течение 2 ч цеолитов в H-форме с наноразмерным порошком Mo, полученным методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Средний размер частиц Mo составлял 70-110 нм. Полученные смеси прокаливали в муфельной печи при температуре 550 °С в течение 4 ч, прессовали и отбирали фракцию катализатора размером 0,5-1,0 мм.

Каталитический процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти состава (масс. %): 40,1 *n*-алканов  $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ , 26,8 изоалканов  $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ , 7,3 аренов  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$  и 25,8 циклоалканов  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИ) 68 пунктов проводили при температуре 340-460 °С с шагом 20 °С, объемной скорости подачи сырья 2  $\text{ч}^{-1}$  и атмосферном давлении. Объем катализатора, загружаемого в реактор, составлял 4  $\text{cm}^3$ , размер частиц катализатора был 0,5-1,0 мм. В качестве катализаторов для облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти были взяты немодифицированные цеолиты в H-форме.

Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку BP-1 PONA (100 м × 0,25 мм × 0,5 мкм), газовую фазу определяли на капиллярной колонке GS-Gas-Pro (60 м × 0,32 мм) и набивной колонке Carbosieve S-II (4 м × 2 мм). Углеводородный состав рассчитывали методом внутренней нормализации, ОЧИ исходного сырья и полученных бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования цеолитов, синтезированных с использованием ГЭР в качестве структурообразующего темплата, показали, что все они относятся к типу MFI, что подтверждается методами рентгеноструктурного анализа и ИК-

спектроскопии. На дифрактограммах образцов цеолитов присутствуют рефлексы, характерные для цеолита MFI [28], а ИК спектры всех исследуемых образцов имеют полосы поглощения в области 450 и 550 см<sup>-1</sup>, характерные для цеолитов со структурой MFI [27].

На рисунке приведены данные по каталитической активности молибденсодержащих цеолитов, синтезированных с различными ГЭР, в процессе неокислительной конверсии метана.

Самую высокую конверсию в процессе переработки метана показал Mo-содержащий катализатор, полученный на основе цеолита ГЭР-4 (Mo/ГЭР-4), немного ему уступает образец Mo/ГЭР-2 (рис., а). Минимальная конверсия метана отмечена на катализаторе Mo/ГЭР-5. Величина конверсии снижается от времени работы катализаторов, время работы образцов уменьшается в ряду: Mo/ГЭР-4 > Mo/ГЭР-2 > Mo/ГЭР-1 > Mo/ГЭР-5.

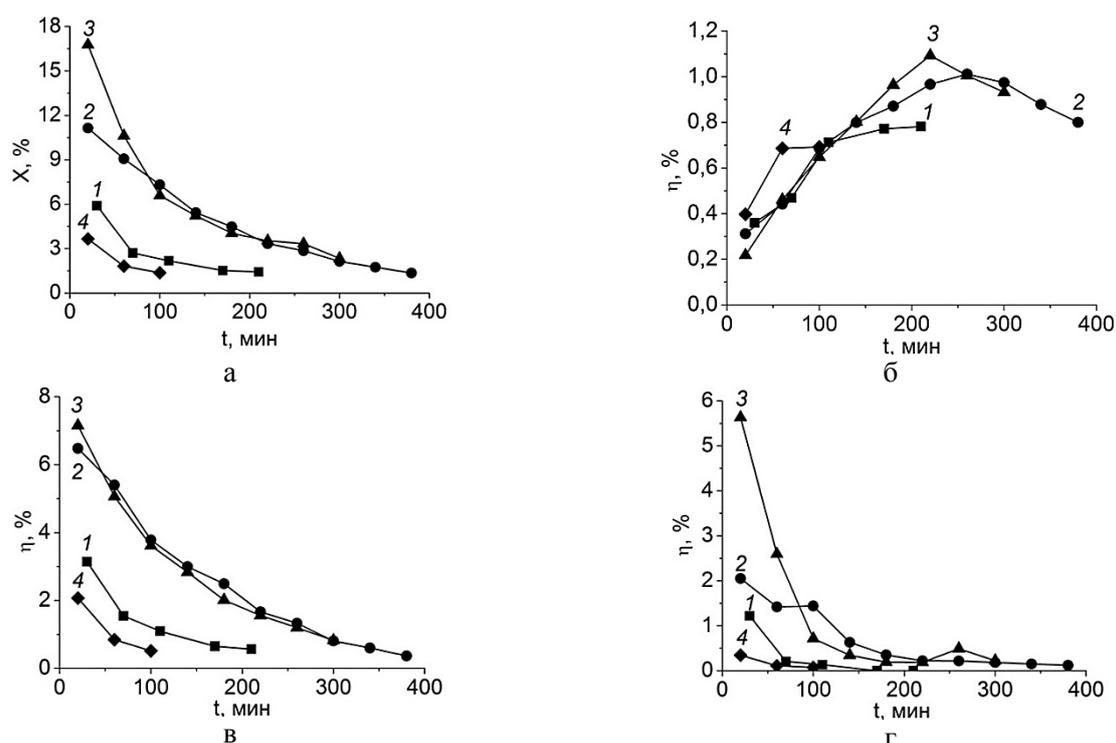


Рис. Изменение конверсии метана (а), суммарного выхода этана и этилена (б), выхода бензола (в) и нафталина (г) со временем работы Mo-содержащих цеолитов, синтезированных с использованием различных структурообразующих добавок: 1 – Mo/ГЭР-1, 2 – Mo/ГЭР-2, 3 – Mo/ГЭР-4, 4 – Mo/ГЭР-5

Fig. Changes in the conversion of methane (а), the total yield of ethane and ethylene (б), the yield of benzene (в), and naphthalene (г) with the operation time of Mo-containing zeolites synthesized using various structure-forming additives: 1 – Mo/DES-1, 2 – Mo/DES-2, 3 – Mo/DES-4, 4 – Mo/DES-5

Наибольший выход этана и этилена в первые 125 мин работы катализатора характерен для образца Mo/ГЭР-5, от 125 до 275 мин – Mo/ГЭР-4, а далее – Mo/ГЭР-2 (рис., б).

Кривые выхода бензола в продуктах конверсии метана аналогичны кривым, соответствующим величине конверсии (рис., в).

В первые 100 мин длительности реакции неокислительной конверсии метана наибольшее образование нафталина происходит на катализаторе Мо/ГЭР-4 (рис., з). После 100 мин по концентрации нафталина в продуктах реакции его превосходит катализатор Мо/ГЭР-2.

Таким образом, в процессе превращения метана максимальная каталитическая активность и селективность характерна для образца Мо/ГЭР-4, немногим меньше эти показатели на катализаторе Мо/ГЭР-2. Минимальная каталитическая активность в процессе неокислительной конверсии метана была у образца Мо/ГЭР-5.

В процессе облагораживания прямогонного бензина были исследованы немодифицированные цеолиты. Как и в случае неокислительной конверсии метана, образцы ГЭР-1 и ГЭР-5 показали низкую каталитическую активность, приемлемые показатели по качеству полученных высокооктановых бензинов на них удалось получить только при температуре 460 °С (табл. 1, табл. 2).

Таблица 1

**Состав и выход газообразных продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах с ГЭР**  
**Table 1. Composition and yield of gaseous products of the conversion of straight-run gasoline oil fraction on zeolite catalysts with DES**

Продукты реакции	Температура процесса, °С				
	340	360	380	400	460
ГЭР-1					
<i>n</i> -алканы					68,5
изоалканы					19,0
алкены					12,5
выход, %					36
ГЭР-2					
<i>n</i> -алканы	74,8	76,3	77,3	77,6	
изоалканы	19,5	18,2	17,7	17,4	
алкены	5,7	5,5	5,0	5,0	
выход, %	7	14	20	30	
ГЭР-4					
<i>n</i> -алканы	68,4	69,3	69,6	70,9	
изоалканы	28,7	27,2	23,7	18,7	
алкены	2,9	3,5	6,7	10,4	
выход, %	11	13	20	23	
ГЭР-5					
<i>n</i> -алканы					63,6
изоалканы алкены					16,2
					20,2
выход, %					33

Примечание. катализаторы ГЭР-1 и ГЭР-5 при температуре процесса ниже 460°С имели низкую каталитическую активность

Note: catalysts GER-1 and GER-5 at a process temperature below 460°C had a low catalytic activity

Таблица 2

**Состав, октановые числа, выход жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах с ГЭР**  
**Table 2. Composition, octane numbers, yield of liquid products of the conversion of straight-run gasoline fraction of oil on zeolite catalysts with DES**

Продукты реакции	Температура процесса, °С				
	340	360	380	400	460
ГЭР-1					
<i>n</i> -алканы					22,8
изоалканы					30,3
арены					19,6
бензол					0,8
циклоалканы					23,6
алкены					3,7
ОЧИ					81
выход, %					64
ГЭР-2					
<i>n</i> -алканы	18,4	18,2	18,1	8,5	
изоалканы	33,2	30,1	29,0	24,8	
арены	18,5	22,0	24,8	44,9	
бензол	0,4	0,6	1,0	2,8	
циклоалканы	27,0	26,8	25,5	20,0	
алкены	2,9	2,9	2,6	1,8	
ОЧИ	79	84	85	95	
выход, %	93	86	80	70	
ГЭР-4					
<i>n</i> -алканы	16,0	15,5	15,3	10,1	
изоалканы	35,7	34,7	34,5	33,7	
арены	19,2	20,9	21,7	26,4	
бензол	0,5	0,6	0,7	0,8	
циклоалканы	25,3	25,2	24,8	27,1	
алкены	3,8	3,7	3,7	2,7	
ОЧИ	81	82	84	88	
выход, %	89	87	80	77	
ГЭР-5					
<i>n</i> -алканы					26,0
изоалканы					29,9
арены					14,4
бензол					0,5
циклоалканы					26,5
алкены					3,2
ОЧИ					75
выход, %					67

Примечание. катализаторы ГЭР-1 и ГЭР-5 при температуре процесса ниже 460°С имели низкую каталитическую активность.

Note: catalysts GER-1 and GER-5 at a process temperature below 460°C had a low catalytic activity

В табл. 1 показаны структурно-групповой состав и выход газообразных продуктов превращения прямогонного бензина на цеолитах, полученных с ГЭР.

Из представленных данных видно, что в газообразных продуктах реакции превалирует содержание *n*-алканов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, большая часть из которых

приходится на пропан. С повышением температуры процесса выход *n*-алканов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> и алкенов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> увеличивается, а изоалканов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> уменьшается. Это объясняется термодинамическими особенностями превращения молекул углеводородов различного строения при увеличении температуры реакции.

В табл. 2 представлены результаты, характеризующие высокооктановые бензины, полученные на цеолитах с различными ГЭР.

Структурно-групповой состав высокооктановых бензинов представлен *n*-алканами C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, изоалканами C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, аренами C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, циклоалканами C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub> и алкенами C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>. В зависимости от состава реакционной смеси при синтезе цеолитов количественное соотношение компонентов полученных бензинов на катализаторах несколько отличается. Общим является то, что при увеличении температуры процесса в бензинах увеличивается содержание ароматических углеводородов с одновременным уменьшением концентрации углеводородов других классов.

На образце ГЭР-1 бензин с минимально допустимым ОЧИ 81 пункт был получен только при температуре 460 °С, которая является достаточно высокой для производства бензинов и при которой интенсивно протекают реакции крекинга углеводородного сырья, снижающие выход целевого продукта. Еще более низкая каталитическая активность отмечена для катализатора ГЭР-5, на котором при температуре процесса 460 °С был получен бензин с ОЧИ 75 пунктов.

Образцы ГЭР-2 и ГЭР-4 показали высокую каталитическую активность в процессе превращения прямогонного бензина во всем исследованном температурном интервале реакции 340-400 °С. При этом активность катализатора ГЭР-2 выше активности катализатора ГЭР-4, о чем свидетельствуют более высокие ОЧИ полученных на ГЭР-2 бензинов. На катализаторах ГЭР-2 и ГЭР-4 получен большой выход высокооктановых бензинов требу-

емого качества. Единственным бензином, не отвечающим требованиям по содержанию ароматических углеводородов, является бензин, полученный на катализаторе ГЭР-2 при температуре реакции 400 °С. Концентрация аренов в этом катализате составила 44,9% масс., из них 2,8% масс. приходится на бензол, что превышает предельно допустимое содержание этих компонентов в 35% об. и 1% об. соответственно.

## ВЫВОДЫ

На основе цеолитов, синтезированных с ГЭР в качестве структурообразующих добавок, получены эффективные катализаторы для процессов неокислительной конверсии метана и переработки прямогонной бензиновой фракции нефти. Установлено, что наибольшую каталитическую активность в этих процессах проявили катализаторы, полученные на основе образца ГЭР-2, синтезированного с использованием пентаэритрита и карбамида, и образца ГЭР-4, при синтезе которого в качестве структурообразующей добавки была использована смесь пентаэритрит, карбамид и холинхлорид. Наблюдаемые изменения каталитической активности и селективности цеолитов связаны с влиянием на их свойства качественного и количественного соотношения различных ГЭР в составе реакционной смеси при их синтезе.

## БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого 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.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Na K., Choi M., Ryoo R.** Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 166. P. 3–19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.054.
2. **Li Y., Yu J.** Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nature Rev. Mater.* 2021. V. 6. P. 1156–1174. DOI: 10.1038/s41578-021-00347-3.
3. **Derbe T., Temesgen T.S., Bitew M.** A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 202. P. 1–17. DOI: 10.1155/2021/6637898.

## REFERENCES

1. **Na K., Choi M., Ryoo R.** Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2013. V. 166. P. 3–19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.03.054.
2. **Li Y., Yu J.** Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nature Rev. Mater.* 2021. V. 6. P. 1156–1174. DOI: 10.1038/s41578-021-00347-3.
3. **Derbe T., Temesgen T.S., Bitew M.** A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 202. P. 1–17. DOI: 10.1155/2021/6637898.

4. **Hartmann M., Thommes M., Schwieger W.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interf.* 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
5. **Максимов А.Л.** Нефтепереработка и нефтегазохимия: импортозамещение и обеспечение технологической независимости. *Вестн. Росс. акад. наук.* 2022. Т. 92. № 10. С. 930-939. DOI: 10.31857/S0869587322100073.
6. **Носков А.С.** Научно-технический уровень исследований и перспективы импортозамещения в области промышленных катализаторов. *Вестн. Росс. акад. наук.* 2022. Т. 92. № 10. С. 940-949. DOI: 10.31857/S0869587322100085.
7. **Жданев О.В., Коренев 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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **Иванова И., Пономарева О., Андриако Е., Нестеренко Н.** Инновации в области цеолитного катализа. *Энергет. политика.* 2021. № 6. С. 68-79. DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_6160\_68.
12. **Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В.** Оценка современного состояния исследований и достижения в области каталитической переработки природного газа в ценные химические продукты. *Катализ в пром-сти.* 2021. Т. 21. № 4. С. 197–217. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-4-197-217.
13. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 22. P. 1–20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
14. **Spivey J.J., Hutchings G.** Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/C3CS60259A.
15. **Liu H., Kan Q.** Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization. *Appl. Petrochem. Res.* 2017. V. 7. P. 2–4. DOI: 10.1007/s13203-017-0181-6.
16. **Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Величкина Л.М., Восмериков А.В., Кутепов Б.И.** Каталитические превращения метанола и прямогонного бензина на гранулированных катализаторах с различным содержанием цеолита ZSM-5 в H-форме. *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 3. С. 408–417. DOI: 10.31857/S002824212203008X.
17. **Пономарева О.А., Касьянов И.А., Князева Е.Е., Коннов С.В., Иванова И.И.** Влияние степени рекристаллизации цеолитов в микро-мезопористые материалы на их каталитические свойства в процессах нефтепереработки и нефтехимии. *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 6. С. 598-606. DOI: 10.7868/S0028242116060186.
4. **Hartmann M., Thommes M., Schwieger W.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interf.* 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
5. **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.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **Ivanova I., Ponomareva O., Andriako E., Nesterenko N.** Innovations in the field of zeolite catalysis. *Energet. Politika.* 2021. N 6. P. 68-79 (in Russian). DOI: 10.46920/2409-5516\_2021\_6160\_68.
12. **Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V.** State-of-the-Art and Achievements in the Catalytic Conversion of Natural Gas into Valuable Chemicals. *Catal. Ind.* 2022. V. 14. N 1. P. 11–30. DOI: 10.1134/S2070050422010093.
13. **Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S.** Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 22. P. 1–20. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60001-7.
14. **Spivey J.J., Hutchings G.** Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 792–803. DOI: 10.1039/C3CS60259A.
15. **Liu H., Kan Q.** Improved performance of hierarchical porous Mo/H-IM-5 catalyst in methane non-oxidative aromatization. *Appl. Petrochem. Res.* 2017. V. 7. P. 2–4. DOI: 10.1007/s13203-017-0181-6.
16. **Korobitsyna L.L., Travkina O.S., Velichkina L.M., Vosmerikov A.V., Kutepov B.I.** Catalytic Conversion of Methanol and Straight-Run Gasoline over Granulated Catalysts with Different Concentrations of H-Form ZSM-5 Zeolite. *Petrol. Chem.* 2022. V. 62. N 5. P. 544–551. DOI: 10.1134/S0965544122040028.
17. **Ponomareva O.A., Kasyanov I.A., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanova I.I.** Effect of the degree of zeolite recrystallization into micro-mesoporous materials on their catalytic properties in petroleum refining and petroleum chemistry processes. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. P. 819–826. DOI: 10.1134/S0965544116090188.
18. **Sharifi K., Halladj R., Royace S.J.** An overview on the effects of metal promoters and acidity of ZSM-5 in performance of the aromatization of liquid hydrocarbons. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. V. 59. P. 188-206. DOI: 10.1515/rams-2020-0037.

18. **Sharifi K., Halladji R., Royae S.J.** An overview on the effects of metal promoters and acidity of ZSM-5 in performance of the aromatization of liquid hydrocarbons. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2020. V. 59. P. 188-206. DOI: 10.1515/rams-2020-0037.
19. **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.
20. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М.** Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метаксаолина 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.
21. **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.
22. **Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U.V.** Deep Eutectic Solvents as a Basis for Chemical Oil-Displacing Compositions. *AIP Conf. Proceed.* 2022. V. 2509. 020177. DOI: 10.1063/5.0084788.
23. **Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.** Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
24. **Marcus Y.** Deep Eutectic Solvents. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG. 2019. 200 p. DOI: 10.1007/978-3-030-00608-2.
25. **Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z.** Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green En. Environ.* 2020. V. 5. N 1. P. 8–21. DOI: 10.1016/j.gee.2019.03.002.
26. **Морозова О.В., Васильева И.С., Шумакович Г.П., Зайцева Е.А., Ярополов А.И.** Глубокие эвтектические растворители в биотехнологии. *Усп. биол. химии.* 2023. Т. 63. С. 301–348. DOI: 10.1134/S0006297923140092.
27. **Shukla D.B., Pandya V.P.** Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1989. V. 44. N 2. P. 147–154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
28. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 782 с.
19. **Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Romyantsev 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.
20. **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.
21. **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. 3. N 6. P. 44-49. DOI: 10.6060/ivkkt.20206306.6144.
22. **Sholidodov M.R., Altunina L.K., Kozlov V.V., Chernova U.V.** Deep Eutectic Solvents as a Basis for Chemical Oil-Displacing Compositions. *AIP Conf. Proceed.* 2022. V. 2509. 020177. DOI: 10.1063/5.0084788.
23. **Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S.** Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 21. P. 11060–11082. DOI: 10.1021/cr300162p.
24. **Marcus Y.** Deep Eutectic Solvents. Cham, Switzerland: Springer Nature Switzerland AG. 2019. 200 p. DOI: 10.1007/978-3-030-00608-2.
25. **Qin H., Hu X., Wang J., Cheng H., Chen L., Qi Z.** Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications. *Green En. Environ.* 2020. V. 5. N 1. P. 8–21. DOI: 10.1016/j.gee.2019.03.002.
26. **Morozova O.V., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Zaitseva E.A., Yaropolov A.I.** Deep eutectic solvents for biotechnology applications. *Biochem. Moscow.* 2023. V. 88. N 1. P. 150-175. DOI: 10.1134/S0006297923140092.
27. **Shukla D.B., Pandya V.P.** Estimation of Crystalline Phase in ZSM-5 Zeolites by Infrared Spectroscopy. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1989. V. 44. N 2. P. 147–154. DOI: 10.1002/jctb.280440206.
28. **Breck D.W.** Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. New York: Wiley. 1973. 771 p.

Поступила в редакцию 28.06.2023

Принята к опубликованию 20.07.2023

Received 28.06.2023

Accepted 20.07.2023