

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ПОСТСИНТЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ ЦЕОЛИТА ТИПА MFI НА ДИНАМИКУ ЕГО ДЕЗАКТИВАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА

Л.М. Величкина, Е.Ю. Герасимов, А.В. Восмерилов

Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796) *, Александр Владимирович Восмерилов (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 *, pika@ipc.tsc.ru

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

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

Для определения совместного влияния постсинтетических обработок на каталитические свойства цеолита типа MFI (другие названия ZSM-5 или пентасил) в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти синтезирован цеолит MFI и на его основе получен образец, обработанный щелочным раствором, а также никельсодержащий образец после щелочной обработки цеолита. Модифицирование наноразмерным порошком никеля обработанного щелочным раствором порошка цеолита проведено методом сухого механического смешения исходных порошков в вибромельнице. Исследована активность и динамика дезактивации полученных цеолитных катализаторов в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. Наряду с определением характеристик целевых продуктов реакции – высокооктановых бензинов, проведен анализ образующихся газообразных углеводородов и определено количество углеродных продуктов уплотнения. Показано, что проведение постсинтетических обработок цеолита оказывает положительное влияние на качественный состав и выход катализатов, снижает скорость дезактивации цеолитных катализаторов. Постсинтетическая щелочная обработка цеолита MFI существенно уменьшает его ароматизирующую и крекирующую активности, в результате чего увеличивается выход высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими характеристиками. Введение нанопорошка никеля в обработанный раствором щелочи цеолит дополнительно усиливает эту тенденцию. Проведение постсинтетических обработок цеолита повышает время стабильной работы полученных цеолитных систем в процессе облагораживания прямогонного бензина и снижает количество образующихся углеродных продуктов уплотнения. Методом просвечивающей электронной микроскопии определено состояние, расположение и размеры цеолитного носителя, частиц никеля и углеродных продуктов уплотнения. Показано, что окислительная регенерация зауглероженного катализатора позволяет практически полностью удалить образующиеся углеродные отложения с поверхности как активного компонента, так и цеолитного носителя.

Ключевые слова: цеолит типа MFI, щелочная обработка, модифицирование, нанопорошок никеля, бензин, углеродные продукты уплотнения

Для цитирования:

Величкина Л.М., Герасимов Е.Ю., Восмерилов А.В. Исследование совместного влияния постсинтетической щелочной обработки и модифицирования никелем цеолита типа MFI на динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямогонного бензина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 103–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.10t.

For citation:

Velichkina L.M., Gerasimov E.Yu., Vosmerikov A.V. Study of the combined effect of post-synthetic alkaline treatment and nickel modification of MFI zeolite on the dynamics of its deactivation in the process of refining straight-run gasoline. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 103–112. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.10t.

STUDY OF THE COMBINED EFFECT OF POST-SYNTHETIC ALKALINE TREATMENT AND NICKEL MODIFICATION OF MFI ZEOLITE ON THE DYNAMICS OF ITS DEACTIVATION IN THE PROCESS OF REFINING STRAIGHT-RUN GASOLINE

L.M. Velichkina, E.Yu. Gerasimov, A.V. Vosmerikov

Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796) *, 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, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: mps@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 ave, 5, Novosibirsk, Russia, 630090

E-mail: gerasimov@catalysis.ru

To determine the combined effect of post-synthetic treatments on the catalytic properties of MFI type zeolite (other names ZSM-5 or pentasil) during the upgrading of straight-run gasoline fraction of oil, MFI zeolite was synthesized and on its basis a sample was obtained, treated with an alkaline solution, as well as a nickel-containing sample after alkaline treatment of the zeolite. Modification of zeolite powder treated with an alkaline solution with nanosized nickel powder was carried out by dry mechanical mixing of the original powders in a vibrating mill. The activity and dynamics of deactivation of the obtained zeolite catalysts during the upgrading of straight-run gasoline fraction of oil were studied. Along with determining the characteristics of the target reaction products - high-octane gasoline, an analysis of the resulting gaseous hydrocarbons was carried out and the amount of carbon compaction products was determined. It has been shown that post-synthetic treatments of zeolite have a positive effect on the qualitative composition and yield of catalysts and reduce the rate of deactivation of zeolite catalysts. Post-synthetic alkaline treatment of MFI zeolite significantly reduces its aromatizing and cracking activity, resulting in an increased yield of high-octane gasoline with improved environmental characteristics. The introduction of nickel nanopowder into alkali-treated zeolite further enhances this tendency. Carrying out post-synthetic treatments of zeolite increases the time of stable operation of the resulting zeolite systems in the process of upgrading straight-run gasoline and reduces the amount of carbon compaction products formed. The state, location and dimensions of the zeolite carrier, nickel particles and carbon compaction products were determined using the transmission electron microscopy method. It has been shown that oxidative regeneration of a carbonized catalyst makes it possible to almost completely remove the resulting carbon deposits from the surface of both the active component and the zeolite support.

Keywords: MFI zeolite, alkali treatment, modification, nickel nanopowder, gasoline, carbon seal products

ВВЕДЕНИЕ

Катализаторы на основе цеолита типа MFI (другие названия ZSM-5 или пентасилы), благодаря своей структуре и кислотным свойствам, широко используются в процессах нефтепереработки и нефтехимии [1-11]. Они обладают высокой

удельной поверхностью, адсорбционной емкостью, высокой термической и гидротермальной стабильностью, наличием микропор с узким распределением по размеру. При этом микропористая структура цеолитов, с одной стороны, позволяет проводить селективный катализ, при котором из-

менения претерпевают только углеводородные молекулы, кинетический диаметр которых меньше или сопоставим с размером каналов самого цеолита. С другой стороны, наличие микропор в цеолите ограничивает доступность его активных центров, находящихся в объеме, для молекул сырья и затрудняет отвод продуктов реакции, которые, оставаясь в порах, блокируют активные центры цеолита, являясь прекурсорами углеродных продуктов уплотнения, что приводит к снижению активности и продолжительности стабильной работы цеолитных катализаторов [9, 12-15].

Изменить структурные свойства цеолитов в результате создания вторичной пористости способны постсинтетические обработки, например, щелочная обработка [16-24]. Обработка раствором щелочи приводит к взаимодействию структурно-связанного оксида кремния в кристаллической решетке цеолита с используемым раствором и последующему переходу части кремния в раствор, начиная, преимущественно, с дефектов кристаллов цеолитов. В результате происходит частичное удаление атомов кремния из кристаллической решетки цеолита, что приводит к образованию мезопор в образце и к повышению его кислотности за счет снижения силикатного модуля цеолита – мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Как показано нами в работе [24], постсинтетическая щелочная обработка цеолита типа MFI снижает его ароматизирующую и крекирующую способности в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти, повышает стабильность каталитического действия и увеличивает выход целевых продуктов реакции – высокооктановых бензинов.

Современные катализаторы, как правило, представляют собой цеолитсодержащие системы, где цеолит является активным компонентом кислотного характера, а в роли металлосодержащих центров выступают соединения различных металлов, например, никеля [25-31]. Анализ литературных данных показывает, что в результате модифицирования происходит изменение каталитических свойств никельсодержащих цеолитных катализаторов, связанное со снижением концентрации сильных бренстедовских кислотных центров (БКЦ), образованием сильных льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) и металлосодержащих центров, участвующих в реакциях изомеризации *n*-парафиновых и дегидрирования нафтеновых углеводородов, входящих в состав прямогонных бензиновых фракций нефти. В работах [26, 27] было показано, что введение в цеолит наноразмерного порошка (НРП) никеля методом сухого твердофазного смешения

имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами модифицирования. Метод механического смешения прост в аппаратном оформлении, не дает токсичных сточных отходов и позволяет ввести в цеолит нанопорошок металла с сохранением его характеристик. Уникальная микроструктура НРП, связанная с особенностями их нано- и микрогеометрии, а также относительно высокая удельная поверхность придает им специфические свойства по сравнению с обычными металлами и их соединениями [32].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния постсинтетической щелочной обработки цеолита типа MFI и последующего модифицирования наноразмерным порошком никеля на активность полученных катализаторов и динамику их дезактивации в процессе обогащения прямогонной бензиновой фракции нефти.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований был выбран цеолит типа MFI в H-форме с силикатным модулем 40, синтезированный по методике, описанной в работе [33].

Согласно данным, представленным в работе [24], для получения цеолитного катализатора с необходимыми характеристиками для процесса обогащения прямогонного бензина цеолит MFI обрабатывается 0,3 М водным раствором NaOH при интенсивном перемешивании на водяной бане при 90 °C в течение 2 ч. После обработки цеолит отфильтровывается и промывается дистиллированной водой до нейтрального pH, высушивается при 100 °C в течение 5 ч и прокаливается при 550 °C в течение 4 ч с получением образца MFI-Щ.

Модифицирование образца MFI-Щ проводится методом сухого механического смешения с НРП никеля в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч с получением катализатора Ni/MFI-Щ. Нанопорошок никеля со средним размером частиц 50 нм был получен газовой фазой, его содержание в цеолите составляло 0,5% мас. Оптимальная концентрация НРП никеля в цеолитном катализаторе и длительность смешения были установлены нами ранее [26, 27].

Порошкообразные цеолитные образцы прессовались в таблетки и измельчались с отбором для каталитических испытаний фракции 0,5-1,0 мм.

Для определения совместного влияния постсинтетических обработок на активность и динамику дезактивации цеолитных катализаторов все полученные образцы исследовались в процессе обогащения прямогонной бензиновой фракции нефти в течение 30 ч работы. Прямогонная

бензиновая фракция нефти с октановым числом по исследовательскому методу 65 пунктов имела состав (% мас.): 32,4 *n*-алканов C₃–C₁₂; 37,4 изоалканов C₄–C₁₀; 7,3 аренов C₆–C₁₂; 22,9 циклоалканов C₅–C₁₀. Процесс проводился в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора объемом 4 см³ при атмосферном давлении, температуре 380 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹. Отбор образующихся продуктов реакции на анализ проводился после 1, 15 и 30 ч работы катализаторов. Состав исходного и полученных высокооктановых бензинов определялся 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.

Для определения изменений, происходящих с цеолитом и нанопорошком никеля в процессе эксплуатации и регенерации, зауглероженный в течение 30 ч работы катализатор Ni/MFI-III подвергался окислительной регенерации в течение определенного времени с постепенным подъемом

температуры в реакторе до 700 °С и путем подачи воздуха, дополнительно разбавленного азотом при строгом регулировании концентрации кислорода в азотно-воздушной смеси.

Микроструктурные исследования цеолитных образцов осуществлялись 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 измельчались и помещались в виде суспензий в этаноле на перфорированные углеродные пленки, закрепленные на медных сетках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведена динамика изменения характеристик продуктов, образующихся в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти при температуре 380 °С в течение 30 ч непрерывной работы катализаторов.

Таблица

Характеристики продуктов реакции, образующихся при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах в течение 30 ч их работы

Table. Characteristics of the reaction products formed during the conversion of straight-run gasoline fraction of oil on zeolite catalysts during 30 h of operation

Продукты реакции	Катализатор, длительность его работы (ч)											
	MFI			MFI-III			Ni/MFI-III					
							исходный			после регенерации		
	1	15	30	1	15	30	1	15	30	1	15	30
Состав (%) и выход газообразных продуктов реакции												
<i>n</i> -Алканы C ₁ –C ₅	69,2	71,9	72,1	68,1	70,1	70,7	70,8	71,0	72,5	70,3	71,4	73,1
Изоалканы C ₄ –C ₅	27,8	24,2	23,3	28,3	25,6	24,2	26,0	25,5	23,1	25,9	24,7	22,8
Алкены C ₂ –C ₄	3,0	3,9	4,6	3,6	4,3	5,1	3,2	3,5	4,4	3,8	3,9	4,1
Выход газа, %	30,8	19,0	9,1	23,3	13,4	7,2	21,2	10,4	3,9	23,5	11,6	5,2
Состав (%), октановое число и выход жидких продуктов реакции												
<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	9,8	16,8	18,7	13,5	17,5	18,1	11,1	14,2	17,4	9,9	12,8	15,9
Изоалканы C ₄ –C ₁₀	29,2	28,5	28,1	32,4	31,8	31,1	33,9	35,0	35,8	31,0	33,4	34,9
Арены C ₆ –C ₁₂ - в том числе бензол	39,7	32,1	29,6	32,2	28,1	26,5	31,7	27,2	23,4	34,5	29,1	25,7
	1,8	0,9	0,8	0,9	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7
Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	19,5	20,7	21,5	20,4	20,5	21,3	20,2	20,1	19,6	22,2	21,8	20,1
Алкены C ₄ –C ₁₀	1,8	1,9	2,1	1,5	2,1	3,0	3,1	3,5	3,8	2,4	2,9	3,4
Октановое число	94	90	88	90	89	87	91	88	86	92	88	87
Выход катализата, %	69,2	75,4	81,1	76,7	81,5	84,9	78,8	83,7	87,6	76,5	82,4	86,1
Выход твердых продуктов реакции												
Масса кокса, %	0	5,6	9,8	0	5,1	7,9	0	5,9	8,5	0	6,0	8,7

Газообразные продукты реакции, образующиеся на исходном цеолите MFI и обработанных образцах, представлены *n*-алканами, в основном, пропаном, гораздо меньше содержится изоалканов

и еще меньше алкенов. Постсинтетическая щелочная обработка цеолитного катализатора и модифицирование НРП никеля, а также окислительная регенерация никельсодержащего образца не влияют

на структурно-групповой состав газообразных компонентов и практически не изменяют их выход. Увеличение продолжительности работы катализаторов приводит к небольшому повышению образования *n*-алканов и алкенов с одновременным снижением выхода изоалканов в результате дезактивации активных центров катализаторов и замедлением реакций отрыва и переноса протонов.

В жидких продуктах реакции, полученных после 1 ч работы исходного цеолита, преобладают арены, их содержание превосходит допустимое количество. Согласно действующим требованиям к автомобильным бензинам, концентрация ароматических углеводородов в них строго ограничена и не должна превышать 35% об., а содержание бензола не должно превышать 1% об. Содержание олефинов также регламентировано, оно не должно превышать 18% об., а октановое число по исследовательскому методу должно быть не менее 80 пунктов [34]. Высокооктановые бензины, полученные на исходном цеолите после более продолжительного времени его работы, и катализаты, образующиеся на цеолитах после постсинтетических обработок и регенерации никельсодержащего образца, полностью соответствуют современным требованиям к автомобильным бензинам по структурно-групповому составу и октановому числу.

В результате образующихся на поверхности цеолитных катализаторов углеродных продуктов уплотнения, блокирующих доступ молекул исходного углеводородного сырья к активным центрам цеолита, активность всех исследованных образцов снижается в процессе эксплуатации, но при этом остается достаточно высокой для получения высокооктановых бензинов с требуемыми характеристиками. С увеличением продолжительности работы катализаторов заметно снижается выход ароматических углеводородов и повышается содержание *n*-алканов, концентрация изоалканов и циклоалканов практически не изменяется. Положительное влияние постсинтетических обработок на активность цеолитных катализаторов заключается в уменьшении их ароматизирующей способности и увеличении выхода высокооктановых бензинов. Важно отметить усиление совокупного действия постсинтетической щелочной обработки и последующего модифицирования НРП никеля. Регенерация никельсодержащего катализатора, в результате которой металлический никель частично окисляется, способствовала небольшому повышению его ароматизирующей активности и, соответственно, октановых чисел образующихся бензинов.

Кроме положительного влияния обработки и модифицирования цеолита MFI на состав и выход образующихся на полученных образцах высокооктановых бензинов, еще одним положительным моментом их влияния является улучшение стабильности функционирования обработанных цеолитных катализаторов, особенно после щелочной обработки. Если за меру каталитической активности принять содержание ароматических углеводородов в катализатах, то отчетливо прослеживается определенная тенденция. Так, на исходном цеолите после 15 ч работы их концентрация в полученном бензине уменьшается в 1,24 раза, после 30 ч – в 1,34 раза, на образце MFI-Щ – в 1,15 и в 1,22 раза, а на катализаторе Ni/MFI-Щ – в 1,17 и 1,36 раза соответственно. Важно отметить, что стабильность работы никельсодержащего катализатора после окислительной регенерации практически не изменяется по сравнению с исходным Ni/MFI-Щ, концентрация аренов в бензинах, полученных после 15 ч работы регенерированного образца, уменьшается в 1,19 раза, а после 30 ч – в 1,34 раза.

Наиболее активное зауглероживание катализаторов происходит в первые 15 ч их работы, за последующие 15 ч эксплуатации катализаторов интенсивность образования углеродных продуктов уплотнения снижается. Постсинтетические обработки цеолитных катализаторов уменьшают количество углеродных продуктов уплотнения, образующихся в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, и наибольший положительный эффект достигается при щелочной обработке.

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

По данным ПЭМВР катализатор Ni/MFI-Щ в исходном состоянии представляет цеолитные частицы субмикронного размера с нанесенными на поверхность частицами Ni в металлическом состоянии (рис. 1а). Размеры активного компонента варьируются от 1 до 50 нм в случае образования агрегатов (показано стрелками на рис. 1а). В ходе реакции на поверхности цеолитной фазы и активного компонента образуется аморфизированный углеродный слой с толщиной от 0,3 до 3 нм, видимый на снимках ПЭМВР как «окантовка» поверхности частиц (рис. 1б). Активный компонент при этом присутствует преимущественно в металлическом состоянии, а структура и размер частиц цеолитной фазы остается без существенных изменений.

В результате регенерации катализатора происходит практически полное удаление аморфизированного углеродного слоя с поверхности как

активного компонента, так и цеолита. Стоит отметить, что часть частиц Ni при этом окисляется, это видно по изменению морфологии частиц и измененным межплоскостным расстояниям (рис. 1в).

Исследование части металлических частиц (согласно измеренным межплоскостным расстояниям) показало, что на поверхности активного компонента углеродный слой также отсутствует (рис. 1г).

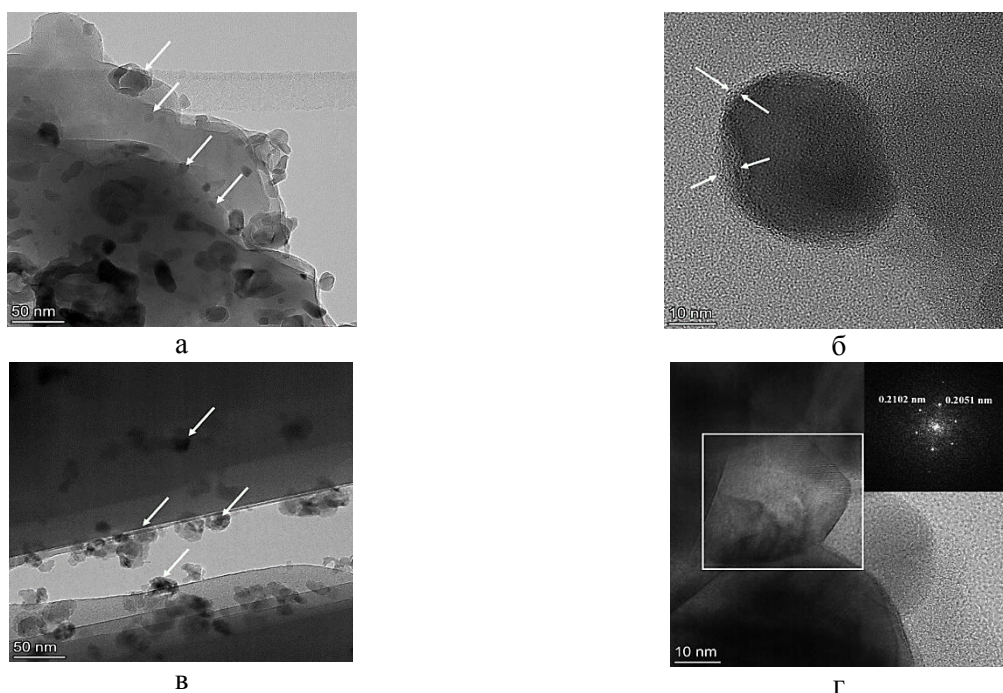


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки катализатора Ni/MFI-III: исходный (а), после 30 ч работы (б), регенерированный (в), кристаллическая структура Ni после регенерации, во вставке представлено FFT-изображение соответствующей области (г)
Fig. 1. Electron microscopic images of the Ni/MFI-III catalyst: initial (a), after 30 h of operation (б), regenerated (в), the crystal structure of Ni after regeneration, the FFT image of the corresponding region is presented in the insert (г)

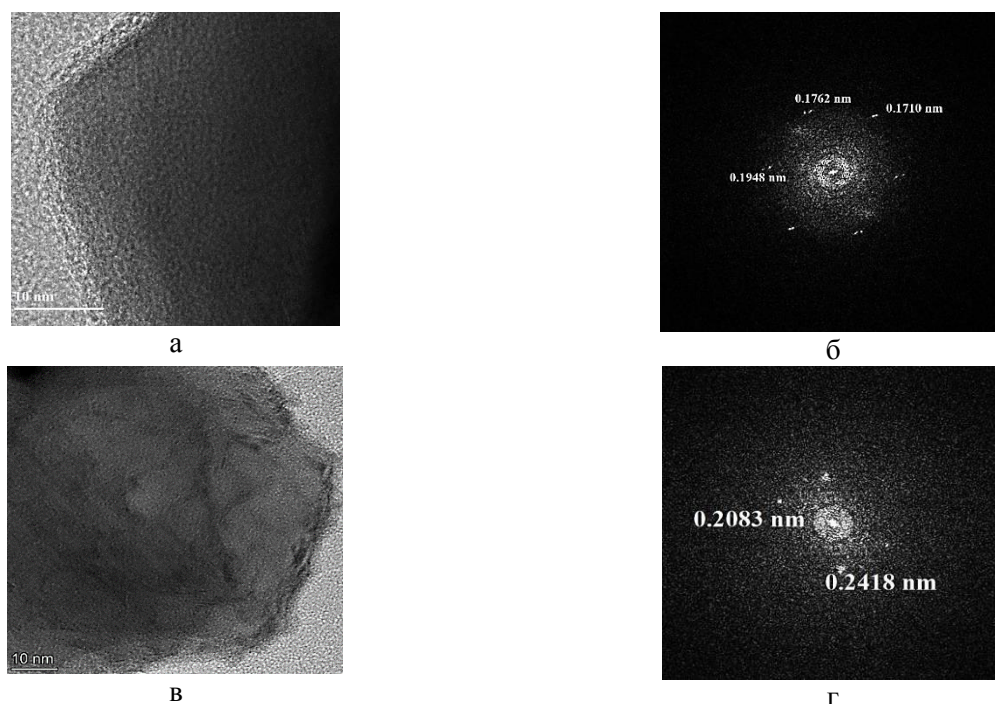


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки кристаллической структуры и соответствующих FFT-изображений частиц: металлического Ni, покрытого аморфизированной оболочкой (а, б) и Ni-NiO без оболочки (в, г)

Fig. 2. Electron microscopic images of the crystal structure and corresponding FFT images of particles: metallic Ni coated with an amorphized shell (a, б) and Ni-NiO without a shell (в, г)

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки частиц металлического и окисленного никеля.

Как показано на рис. 1, часть никеля в заужероженном и особенно в регенерированном катализаторе находится в окисленном состоянии. В основном процесс окисления затрагивает поверхностные слои, а далее происходит эффект пассивации, при котором металлический Ni покрывается оксидными слоями, в случае малых частиц происходит полное окисление Ni. На рис. 2 показано два типа частиц с изображением кристаллической структуры и соответствующих FFT-изображений, демонстрирующих рефлексы металлического Ni, покрытого аморфизированной оболочкой (рис. 2а, б), и частиц Ni-NiO с FFT-изображением рефлексов, соответствующих оксиду Ni, при этом на поверхности в данном случае нет аморфной оболочки (рис. 2в, г). Также стоит отметить, что по форме линий экстинкции, наблюдаемой на снимках, видно, что происходит частичная реконструкция поверхности с образованием оксида Ni.

ВЫВОДЫ

Постсинтетическая щелочная обработка цеолита типа MFI с последующим введением НРП никеля увеличивает выход высокооктановых бензинов с пониженным содержанием в них ароматических углеводородов. Проведение обработок способствует повышению стабильности работы полу-

ченных цеолитных катализаторов в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти и уменьшению количества углеродных продуктов уплотнения на их поверхности. Окислительная регенерация никельсодержащего катализатора способствует повышению его каталитической активности в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти. По данным ПЭМВР проведение окислительной регенерации никельсодержащего цеолитного образца позволяет удалить аморфизированный углеродный слой с поверхности катализатора без существенного изменения формы и размера частиц как цеолитной фазы, так и активного компонента.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИХН СО РАН (проект FWRN-2021-0004) и ИК СО РАН (проект FWUR-2024-0032), финансируемых 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 state assignments of the IPC SB RAS (project FWRN-2021-0004) and the BIC SB RAS (project FWUR-2024-0032), 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. **Li Y., Yu J.** Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nat. Rev. Mater.* 2021. V. 6. P. 1156–1174. DOI: 10.1038/s41578-021-00347-3.
2. **Weckhuysen B.M., Yu J.** Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7022–7024. DOI: 10.1039/C5CS90100F.
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. **Peng P., Gao X-H., Yan Z-F., Mintova S.** Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts. *Natl. Sci. Rev.* 2020. V. 7. N 11. P. 1726–1742. DOI: 10.1093/nsr/nwaa184.
5. **Hartmann M., Thommes M., Schwieger M.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interfaces.* 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
6. **Le T.T., Le T.X., Chawla A., Rimer J.D.** Impact of acid site speciation and spatial gradients on zeolite catalysis. *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.08.008.
7. **Moshoehoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.** A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 2017. V. 7. N 5. P. 196–221. DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12.

REFERENCES

1. **Li Y., Yu J.** Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly. *Nat. Rev. Mater.* 2021. V. 6. P. 1156–1174. DOI: 10.1038/s41578-021-00347-3.
2. **Weckhuysen B.M., Yu J.** Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. P. 7022–7024. DOI: 10.1039/C5CS90100F.
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. **Peng P., Gao X-H., Yan Z-F., Mintova S.** Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts. *Natl. Sci. Rev.* 2020. V. 7. N 11. P. 1726–1742. DOI: 10.1093/nsr/nwaa184.
5. **Hartmann M., Thommes M., Schwieger M.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interfaces.* 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
6. **Le T.T., Le T.X., Chawla A., Rimer J.D.** Impact of acid site speciation and spatial gradients on zeolite catalysis. *J. Catal.* 2020. V. 391. P. 56–68. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.08.008.
7. **Moshoehoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V.** A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. *Am. J. Mater. Sci.* 2017. V. 7. N 5. P. 196–221. DOI: 10.5923/j.materials.20170705.12.

8. **Kirgina M., Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Temirbolat A.** Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 84. 103605. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103605.
9. **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.
10. **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.
11. **Восмери́ков А.А., Восмери́кова Л.Н., Восмери́ков А.В.** Кислотные и каталитические свойства Mg-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 42–49. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.
12. **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. С. 20–31. DOI: 10.15372/KhUR2023435.
13. **Островский Н.М.** Закоксование катализаторов: механизмы, модели, влияние. *Кинетика и катализ.* 2022. Т. 63. № 1. С. 61–76. DOI: 10.31857/S0453881122010063.
14. **Wennmacher J.T.C., Mahmoudi S., Rzepka P., Lee S.S., Gruene T., Paunovic V., Bokhoven J.A.** Electron Diffraction Enables the Mapping of Coke in ZSM-5 Micropores Formed during Methanol-to-Hydrocarbons Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 29. e202205413. DOI: 10.1002/anie.202205413.
15. **Goetze J., Weckhuysen B.M.** Spatiotemporal coke formation over zeolite ZSM-5 during the methanol-to-olefins process as studied with operando UV-vis spectroscopy: a comparison between H-ZSM-5 and Mg-ZSM-5. *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1632–1644. DOI: 10.1039/C7CY02459B.
16. **Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Martínez Triguero J., Rey F.** Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 168. P. 195–205. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.033.
17. **Ghavi-pour M., Behbahani R.M., Moradi G.R., Soleimanimehr A.** Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; effect of temperature and water dilution on products distribution. *Fuel.* 2013. V. 113. P. 310–317. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.089.
18. **Zhao L., Gao J., Xu C., Shen B.** Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and light olefin production by heavy oil cracking. *Fuel Energy Abstr.* 2011. V. 92. N 3. P. 414–420. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.10.003.
19. **Groen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J.** Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI
8. **Kirgina M., Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Temirbolat A.** Transformations of stable gas condensate hydrocarbons into high-octane gasoline components over ZSM-5 zeolite catalyst. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2020. V. 84. 103605. DOI: 10.1016/j.jngse.2020.103605.
9. **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. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 67–75 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.1t.
10. **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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.4t.
11. **Vosmerikov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V.** Acidic and catalytic properties of Mg-containing zeolite catalyst in the propane conversion to olefinic hydrocarbons. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 42–49 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.2t.
12. **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.
13. **Ostrovskii N.M.** Coking of catalysts: mechanisms, models, and influence. *Kinet. Catal.*. 2022. V. 63. N 1. P. 52–66. DOI: 10.1134/S0023158422010062.
14. **Wennmacher J.T.C., Mahmoudi S., Rzepka P., Lee S.S., Gruene T., Paunovic V., Bokhoven J.A.** Electron Diffraction Enables the Mapping of Coke in ZSM-5 Micropores Formed during Methanol-to-Hydrocarbons Conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022. V. 61. N 29. e202205413. DOI: 10.1002/anie.202205413.
15. **Goetze J., Weckhuysen B.M.** Spatiotemporal coke formation over zeolite ZSM-5 during the methanol-to-olefins process as studied with operando UV-vis spectroscopy: a comparison between H-ZSM-5 and Mg-ZSM-5. *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 1632–1644. DOI: 10.1039/C7CY02459B.
16. **Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśtrowski P., Datka J., Martínez Triguero J., Rey F.** Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. V. 168. P. 195–205. DOI: 10.1016/j.micromeso.2012.09.033.
17. **Ghavi-pour M., Behbahani R.M., Moradi G.R., Soleimanimehr A.** Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; effect of temperature and water dilution on products distribution. *Fuel.* 2013. V. 113. P. 310–317. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.05.089.
18. **Zhao L., Gao J., Xu C., Shen B.** Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and light olefin production by heavy oil cracking. *Fuel Energy Abstr.* 2011. V. 92. N 3. P. 414–420. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.10.003.
19. **Groen J.C., Moulijn J.A., Pérez-Ramírez J.** Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI

- zeolites. *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 2121–2131. DOI: 10.1039/B517510K.
20. **Ivanova I.I., Kasyanov I.A., Maerle A.A., Zaikovskii V.I.** Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 189. P. 163–172. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.11.001.
 21. **Bjoergen M., Joensen F., Holm M.S., Olsbye U.** Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 345. N 1. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.04.020.
 22. **Shahid A., Lopez-Orozco S., Marthala V.R., Hartmann M., Schwieger W.** Direct oxidation of benzene to phenol over hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by sequential post synthesis modification. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 237. P. 151–159. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.012.
 23. **Пonomareva O.A., 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.
 24. **Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В.** Влияние щелочной обработки на физико-химические и каталитические свойства цеолита типа ZSM 5 в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2022. Т. 15. № 4. С. 486–495. DOI: 10.17516/1998-2836-0311.
 25. **Sharifi K., Halladj 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.
 26. **Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмериков А.В.** Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации н-алканов C5–C8 и прямогонной бензиновой фракции нефти. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2015. Т. 23. № 4. С. 327–338. DOI: 10.15372/KhUR20150401.
 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 устойчивого развития.* 2020. Т. 28. № 4. С. 378–386. DOI: 10.15372/KhUR2020242.
 28. **Wei Q., Zhang P., Liu X., Huang W., Fan X., Yan Y., Zhang R., Wang L., Zhou Y.** Synthesis of Ni-Modified ZSM-5 Zeolites and Their Catalytic Performance in n-Octane Hydroconversion. *Front. Chem.* 2020. V. 8. 586445. DOI: 10.3389/fchem.2020.586445.
 29. **Мирзалиева С.Э., Мамедова А.З., Ширинова С.М., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.** Кислотные и каталитические свойства биметаллических катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 в облагораживании прямогонной бензиновой фракции. *Нефтегаз. дело.* 2019. № 4. С. 155–172. DOI: 10.17122/ogbus-2019-4-155-172.
 20. **Ivanova I.I., Kasyanov I.A., Maerle A.A., Zaikovskii V.I.** Mechanistic study of zeolites recrystallization into micro-mesoporous materials. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 189. P. 163–172. DOI: 10.1016/j.micromeso.2013.11.001.
 21. **Bjoergen M., Joensen F., Holm M.S., Olsbye U.** Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH. *Appl. Catal. A: Gen.* 2008. V. 345. N 1. P. 43–50. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.04.020.
 22. **Shahid A., Lopez-Orozco S., Marthala V.R., Hartmann M., Schwieger W.** Direct oxidation of benzene to phenol over hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by sequential post synthesis modification. *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. V. 237. P. 151–159. DOI: 10.1016/j.micromeso.2016.09.012.
 23. **Ponomareva O.A., Kasyanov I.A., Knyazeva E.E., Konnov S.V., Ivanov I.I.** Effect of the degree of zeolite recrystallization into micro-mesoporous materials on their catalytic properties in petroleum refining and petroleum chemistry processes. *Pet. Chem.* 2016. V. 56. P. 819–826. DOI: 10.1134/S0965544116090188.
 24. **Velichkina L.M., Barbashin Y.E., Vosmerikov A.V.** Effect of alkaline treatment on physicochemical and catalytic properties of ZSM 5 zeolite during conversion of straight-run gasoline oil fraction. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2022. V. 15. N 4. P. 486–495. DOI: 10.17516/1998-2836-0311.
 25. **Sharifi K., Halladj 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.
 26. **Velichkina L.M., Kanashevich D.A., Vosmerikov A.V.** Effect of ZSM-5 Zeolite Modification with Nickel on Its Activity and Stability in the Isomerization of C5–C8 Alkanes of the Virgin Gasoline Fraction of Petroleum. *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v Interesah Ustoichivogo Razvitiya].* 2015. V. 23. N 4. P. 327–338 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR20150401.
 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. *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v Interesah Ustoichivogo Razvitiya].* 2020. V. 28. N 4. P. 366–374. DOI: 10.15372/CSD2020242.
 28. **Wei Q., Zhang P., Liu X., Huang W., Fan X., Yan Y., Zhang R., Wang L., Zhou Y.** Synthesis of Ni-Modified ZSM-5 Zeolites and Their Catalytic Performance in n-Octane Hydroconversion. *Front. Chem.* 2020. V. 8. 586445. DOI: 10.3389/fchem.2020.586445.
 29. **Mirzaliyeva S.E., Mamedova A.Z., Shirinova S.M., Mammadov S.E., Akhmedova N.F.** Acid and catalytic properties of bimetallic catalysts on the basis of ZSM-5 type zeolite in the refining of straight-run gasoline. *Neftgaz. Delo.* 2019. N 4. P. 155–172 (in Russian). DOI: 10.17122/ogbus-2019-4-155-172.

30. **Maia A.J., Louis B., Lau L., Pereira M.M.** Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 103–109. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.10.021.
31. **Wang T., Li Y., Zhang W., Li F., Fan L., Fu J., Liu X., Lyu Y.** Role of Acid Centers over Ni/ZSM-5 Catalysts for Hydrodeoxygenation of Methyl Laurate to Biojet Fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 40. P. 16513–16520. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02328.
32. **Муратов Д.Г., Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Сонькин В.С., Борознина Н.П., Попкова А.В., Борознин С.В., Шадрин А.В.** Синтез и свойства наночастиц, сплавов и композиционных наноматериалов на основе переходных металлов. Волгоград: Изд-во ВолГУ. 2017. 644 с.
33. **Коробицына Л.Л., Капокова Л.Г., Восмери́ков А.В., Величкина Л.М., Рябова Н.В.** Синтез и свойства высокомодульных цеолитов. *Хим. технология.* 2010. Т. 11. № 1. С. 15–20.
34. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200108179> (дата обращения: 18.01.2024).
30. **Maia A.J., Louis B., Lau L., Pereira M.M.** Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design. *J. Catal.* 2010. V. 269. P. 103–109. DOI: 10.1016/j.jcat.2009.10.021.
31. **Wang T., Li Y., Zhang W., Li F., Fan L., Fu J., Liu X., Lyu Y.** Role of Acid Centers over Ni/ZSM-5 Catalysts for Hydrodeoxygenation of Methyl Laurate to Biojet Fuels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 40. P. 16513–16520. DOI: 10.1021/acs.iecr.3c02328.
32. **Muratov D.G., Kozhitov L.V., Zaporotskova I.V., Sonkin V.S., Boroznina N.P., Popkova A.V., Boroznin S.V., Shadrinov A.V.** Synthesis and properties of nanoparticles, alloys and composite nanomaterials based on transition metals. Volgograd: Izd-vo VolGU. 2017. 644 p. (in Russian).
33. **Korobitsyna L.L., Kapokova L.G., Vosmerikov A.V., Velichkina L.M., Ryabova N.V.** Synthesis and properties of high-modulus zeolites. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2011. V. 45. N 4. P. 500–504. DOI: 10.1134/S0040579510051185.
34. GOST 32513-2013. Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications [Electronic resource]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200108179> (accessed 18.01.2024) (in Russian).

Поступила в редакцию 01.03.2024

Принята к опубликованию 11.04.2024

Received 01.03.2024

Accepted 11.04.2024