

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА И ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ НА ГРАНУЛИРОВАННОМ ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ

Л.М. Величкина, Л.Л. Коробицына, О.С. Травкина, А.В. Восмериков

Людмила Михайловна Величкина (ORCID 0000-0002-3137-3796)*, Людмила Леонидовна Коробицына (ORCID 0000-0003-1679-483X), Александр Владимирович Восмериков (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* kll@ipc.tsc.ru, pika@ipc.tsc.ru

Ольга Сергеевна Травкина (ORCID 0000-0002-2521-1651)

Лаборатория приготовления катализаторов, Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН, пр. Октября, 141, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация, 450075

E-mail: simchanka@mail.ru

В данной работе смешением порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата с последующим формованием гранул и их термообработкой и гидротермальной кристаллизацией в растворе силиката натрия синтезирован гранулированный цеолит семейства пентасил с иерархической пористой структурой. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что синтезированный цеолит относится к типу цеолитов MFI/ZSM-5 с высокой степенью фазовой чистоты. Методом низкотемпературной адсорбции азота определена удельная поверхность исходного и молибденсодержащего цеолитов, найдено распределение пор по размерам и их количество, уменьшающееся в ряду: макро-, мезо- и микропоры, показано снижение величин удельной поверхности и пористости при модифицировании молибденом. Методом температурно-программируемой десорбции аммиака изучены кислотные характеристики исходного цеолита и его молибденсодержащей формы и показано небольшое снижение кислотности цеолита при добавлении молибдена. Каталитическая активность исходного цеолита изучена в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, а молибденсодержащего цеолитного катализатора – в реакции дегидроароматизации метана. Установлено, что молибденсодержащий цеолит проявляет довольно высокую начальную каталитическую активность в процессе превращения метана в бензол и нафталин. При использовании немодифицированного цеолита в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти происходит образование высокооктановых бензинов, отвечающих современным стандартам качества. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования синтезированных цеолитных катализаторов с иерархической структурой в процессах переработки углеводородного сырья различного состава и требуют более детальных исследований, которые позволят оптимизировать как условия синтеза, так и возможные сферы применения данного типа цеолитных катализаторов.

Ключевые слова: гранулированный цеолит, пентасил, иерархическая структура, кислотность, катализатор, метан, бензин

Для цитирования:

Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Травкина О.С., Восмериков А.В. Превращение метана и прямогонной бензиновой фракции нефти на гранулированном цеолитном катализаторе с иерархической структурой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 67–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.15t.

For citation:

Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Travkina O.S., Vosmerikov A.V. Conversion of methane and straight-run gasoline fraction of oil on a granular zeolite catalyst with a hierarchical structure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 67–74. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.15t.

CONVERSION OF METHANE AND STRAIGHT-RUN GASOLINE FRACTION OF OIL ON A GRANULAR ZEOLITE CATALYST WITH A HIERARCHICAL STRUCTURE

L.M. Velichkina, L.L. Korobitsyna, O.S. Travkina, A.V. Vosmerikov

Ludmila M. Velichkina (ORCID 0000-0002-3137-3796)*, Ludmila L. Korobitsyna (ORCID 0000-0003-1679-483X), Alexander V. Vosmerikov (ORCID 0000-0002-7569-0902)

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

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

Olga S. Travkina (ORCID 0000-0002-2521-1651)

Laboratory of Preparation of Catalysts, Institute of Petrochemistry and Catalysis – Subdivision of the Ufa Federal Research Centre of the RAS, Oktyabrya ave., 141, Ufa, Republic of Bashkortostan, 450075, Russia

E-mail: simchanka@mail.ru

In this work, a granulated zeolite of the pentasil family with a hierarchical porous structure was synthesized by mixing powdered zeolite and amorphous aluminosilicate with subsequent formation of granules and their heat treatment and hydrothermal crystallization in a sodium silicate solution. Using X-ray structural analysis, it was established that the synthesized zeolite belongs to the MFI/ZSM-5 type of zeolites with a high degree of phase purity. Using the low-temperature nitrogen adsorption method, the specific surface area of the original and molybdenum-containing zeolites was determined, the distribution of pore sizes and their number, decreasing in the series: macro-, meso- and micropores, was found, and a decrease in the values of the specific surface area and porosity was shown upon modification with molybdenum. The acidic characteristics of the initial zeolite and its molybdenum-containing form were studied by the method of temperature-programmable desorption of ammonia and a slight decrease in the acidity of the zeolite was shown with the addition of molybdenum. The catalytic activity of the initial zeolite was studied in the process of refining the straight-run gasoline fraction of oil, and the molybdenum-containing zeolite catalyst was studied in the reaction of methane dehydroaromatization. It has been established that molybdenum-containing zeolite exhibits a fairly high initial catalytic activity in the process of converting methane into benzene and naphthalene. When using unmodified zeolite in the process of refining the straight-run gasoline fraction of oil, high-octane gasoline is formed that meets modern quality standards. The results obtained indicate the prospects of using synthesized zeolite catalysts with a hierarchical structure in the processing of hydrocarbon raw materials of various compositions and require more detailed studies that will optimize both the synthesis conditions and possible applications of this type of zeolite catalysts.

Keywords: granular zeolite, pentasil, hierarchical structure, acidity, catalyst, methane, gasoline

ВВЕДЕНИЕ

Поиск новых способов синтеза цеолитных катализаторов семейства пентасил, которые обозначаются также как MFI или ZSM-5, для процессов переработки газообразного углеводородного сырья и светлых дистиллятных фракций является актуальной научной и практической задачей. Микропористость цеолитов этого типа, наряду с имеющимися преимуществами, имеет и ряд недостатков, снизить негативное влияние которых возможно получением цеолитов с иерархической структурой пор, подразумевающей наличие в структуре цеолита дополнительно мезо- и макропор.

Цеолиты семейства пентасил успешно применяются в качестве катализаторов для переработки легкого углеводородного сырья различного происхождения [1-6]. При этом современной тенденцией в развитии отечественной нефтеперерабатывающей отрасли является совершенствование собственных технологий и катализаторов, повышающих энерго- и ресурсоэффективность производства, рациональное использование углеводородного сырья, в частности, природного и попутного нефтяного газов [7]. В этой связи особую актуальность приобретает совершенствование катализаторов на основе цеолитов семейства пентасил для переработки как газообразного углеводородного сы-

рья, например, метана – основного компонента природного газа, путем его неокислительной дегидроароматизации, так и прямогонных бензиновых фракций с получением высокооктановых бензинов, отвечающих современным экологическим требованиям [5].

Наличие микропористой структуры у цеолитов этого типа способствует проявлению ими молекулярно-ситового эффекта, позволяющего регулировать направление протекания реакции с селективным выходом целевого продукта. При этом присутствие в цеолитах MFI, в основном, микропористых каналов не позволяет эффективно осуществлять каталитические превращения молекул углеводородов, размеры которых превышают диффузионный радиус входных окон цеолита. Кроме того, микропористая структура в ряде каталитических процессов приводит к увеличению времени пребывания реагирующих молекул внутри каналов кристаллов цеолита и ускоренной дезактивации катализатора в результате зауглероживания его поверхности [8, 9]. Эту проблему решают разработкой новых способов синтеза наноразмерных цеолитов и цеолитов с иерархической пористой структурой [1, 10-16].

Целью настоящей работы являлось исследование процессов превращения метана и прямогонной бензиновой фракции нефти на гранулированных цеолитных катализаторах с иерархической пористой структурой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гранулированный цеолит MFI с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ с иерархической пористой структурой готовили смешением порошкообразного цеолита и аморфного алюмосиликата, увлажнением полученной смеси путем добавления воды, формованием гранул диаметром $1,6 \pm 0,1$ мм и длиной $4-6 \pm 0,2$ мм, термообработкой сформованных гранул при 550 ± 5 °С в течение 4 ч и гидротермальной кристаллизацией в растворе силиката натрия. В Н-форму полученный гранулированный цеолит переводили методом ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ и проведением последующей термообработки при 550 ± 5 °С в течение 6-8 ч [14].

Структуру синтезированного цеолита определяли методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [17]. Исследования РСА проводили на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) в диапазоне углов $2\theta = 10-70$ град.

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ)

из данных низкотемпературной (-196 °С) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Для очистки поверхности образцов перед началом измерений проводили их «тренировку», заключающуюся в прогреве при 260 °С в течение 100 мин в стационарном потоке смеси гелия и азота заданного состава. Десорбцию азота осуществляли при 40 °С. Объем и размер пор образцов вычисляли с помощью модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Относительная погрешность метода определения структурных характеристик цеолитных катализаторов составляет 2,5%.

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющем определить количество кислотных центров и их распределение по силе. Хроматографический вариант программированной термодесорбции заключается в том, что образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества – зонда (аммиак) подвергается нагреванию со скоростью 10 °С/мин в токе гелия. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционной кривой [18]. Относительная погрешность метода определения кислотных характеристик цеолитных катализаторов не превышает 2,5%.

Активность цеолитных катализаторов определяли в стендовых проточных установках с неподвижным слоем катализатора в процессах неокислительной конверсии метана и облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Неокислительную конверсию метана (степень чистоты 99,9% об.) проводили при температуре 750 °С, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Образец катализатора помещали в трубчатый кварцевый реактор диаметром 12 мм. Объем катализатора в кварцевом реакторе составлял 1 см³, а размер его частиц $0,5-1,0$ 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 ч⁻¹. Для предотвращения конденсации или прочной адсорбции образующихся в процессе реакции высококипящих углеводородов трубку на выходе из реактора и бходовой кран для отбора проб на анализ нагревали до температуры 220 °С.

Для проведения процесса превращения метана был получен катализатор Mo/MFI с содержа-

нием 4% мас. Мо. Модифицирование осуществляли методом пропитки гранул исходного цеолита MFI водным раствором гептамолибдата аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$ с последующим высушиванием при 100 ± 3 °С в течение 4 ч и прокаливанием в атмосфере воздуха при 550 ± 5 °С в течение 4 ч.

Каталитический процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти состава (мас. %): 40,1 *n*-алканов $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{12}$, 26,8 изоалканов $\text{C}_4\text{--}\text{C}_{10}$, 7,3 аренов $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{12}$ и 25,8 циклоалканов $\text{C}_5\text{--}\text{C}_{10}$ с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИМ) 68 пунктов проводили при температуре 360–440 °С с шагом 20 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} и атмосферном давлении. Объем катализатора, загружаемого в реактор, составлял 4 см^3 , размер его частиц соответствовал 0,5–1,0 мм. В качестве катализатора для обогащения прямогонной бензиновой фракции нефти использовался немодифицированный цеолит MFI в Н-форме.

Анализ состава исходного сырья и продуктов его превращения осуществляли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2» (ГК «Новые технологии», Россия). Для определения состава жидкой фазы использовали капиллярную колонку ВР-1 PONA ($100 \text{ м} \times 0,25 \text{ мм} \times 0,5 \text{ мкм}$), состав газовой фазы определяли на капиллярной колонке GS-Gas-Pro ($60 \text{ м} \times 0,32 \text{ мм}$) и набивной колонке Carbosieve S-II ($4 \text{ м} \times 2 \text{ мм}$). Углеводородный состав рассчитывали методом внутренней нормализации, октановые числа прямогонного бензина и полученных высокооктановых бензинов определяли расчетным методом на основе хроматографических данных. Относительная погрешность метода не превышает 2,5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена рентгенограмма гранулированного цеолита MFI.

Исследование полученного гранулированного цеолита MFI методом РСА подтверждает его высокую фазовую чистоту и принадлежность к классу цеолитов семейства пентасил, на что указывает набор характеристических полос в области углов отражения $2\theta = 23\text{--}25$ градусов [17]. Кристалличность гранулированного цеолита, рассчитанная по данным РСА относительно эталонного образца, составила 98%.

В табл. 1 приведены значения удельной поверхности и пористости исходного цеолита MFI и образца на его основе, модифицированного молибденом.

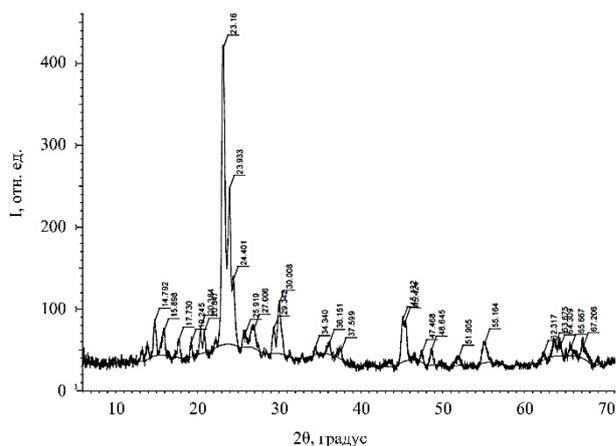


Рис. 1. Рентгенограмма гранулированного цеолита MFI
Fig. 1. X-ray diffraction pattern of granulated MFI zeolite

Таблица 1

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

Данные метода БЭТ	Катализатор	
	MFI	Mo/MFI
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	331	304
$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,35	0,32
$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,21	0,18
$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	0,11	0,09

Примечание. S – удельная поверхность;
 $V_{\text{макро}}, V_{\text{мезо}}, V_{\text{микро}}$ – удельный объем макро-, мезо- и микропор
Note: S – specific surface; $V_{\text{макро}}, V_{\text{мезо}}, V_{\text{микро}}$ – specific volume of macro-, meso- and micropores

Таблица 2

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

Данные ТПД NH_3	Катализатор	
	MFI	Mo/MFI
$T_I, \text{ }^\circ\text{C}$	175	175
$T_{II}, \text{ }^\circ\text{C}$	365	365
$C_I, \text{ мкмоль/г}$	336	332
$C_{II}, \text{ мкмоль/г}$	196	171
$C_{\Sigma}, \text{ мкмоль/г}$	532	503

Примечание. T_I, T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых; C_I, C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно
Note: T_I, T_{II} – temperatures of the maxima of low- and high-temperature peaks on the thermodesorption curves; C_I, C_{II} and C_{Σ} – concentrations of weak and strong acidic centers and their sum, respectively

Полученные текстурные характеристики показывают, что синтезированный цеолит MFI имеет иерархическую структуру пор, представленную макро-, мезо- и микропорами, причем их количественное распределение находится именно в такой последовательности. Величины удельной поверхности и пористости при модифицировании цеолита

молибденом снижаются в результате образования при прокаливании образца частиц оксида молибдена, располагающихся, в основном, на внешней поверхности цеолита MFI и блокирующих доступ молекул реагента к активным центрам цеолита, находящимся внутри его пор и каналов [19].

Одной из важных характеристик цеолитов является наличие кислотных центров, обуславливающих их каталитическую активность. В табл. 2 приведены кислотные характеристики немодифицированного цеолита MFI и образца Mo/MFI.

Из представленных данных видно, что сила кислотных центров, характеризующаяся температурными максимумами пиков, не изменяется при модифицировании цеолита молибденом. Концентрация кислотных центров на модифицированном цеолите несколько снижается вследствие частичной блокировки каналов цеолита крупными частицами оксида молибдена, формирующимися в процессе прокалывания [19], и возможного незначительного уменьшения содержания алюминия в цеолитной матрице в результате образования молибдата алюминия ($Al_2(MoO_4)_3$) [20].

Таким образом, незначительное снижение количества кислотных центров молибденсодержащего цеолита может быть обусловлено как стерическими ограничениями для доступа молекул аммиака к активным центрам цеолита, находящимся внутри пор и каналов, так и снижением количества кислотных центров, связанных с алюминием.

На рис. 2 показаны результаты каталитических испытаний Mo-содержащего цеолита в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Наибольшая конверсия метана, достигающая почти 11%, и, соответственно, наибольший выход газообразных и жидких продуктов реакции, наблюдаются в течение первых 20 мин реакции. Наиболее значительное уменьшение величины конверсии метана отмечено в течение первых 100 мин процесса, далее конверсия плавно снижается. Анализ состава газообразных продуктов реакции неокислительной конверсии метана показывает, что больше всего в них содержится этана и этилена, при этом их суммарная концентрация не превышает 1% мас. Суммарный выход этих углеводородов в течение 180 мин реакции незначительно повышается, а затем практически не изменяется. В составе жидких продуктов реакции содержатся, преимущественно, бензол и нафталин. Концентрация этих компонентов максимальна в начале процесса, а затем снижается симбатно с уменьшением конверсии метана.

Превращение прямогонной бензиновой фракции нефти осуществляли на немодифицированном гранулированном цеолите в H-форме при различных температурах процесса, полученные данные представлены в табл. 3.

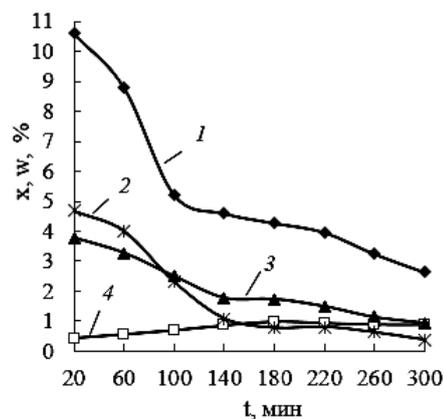


Рис. 2. Изменение конверсии (x) метана (1) и выходов (w): нафталина (2), бензола (3), этана с этиленом (4) от времени работы (t) Mo-содержащего цеолита
Fig. 2. The change in the conversion of (x) methane (1) and yields (w): naphthalene (2), benzene (3), ethane with ethylene (4) from the operating time (t) of the Mo-containing zeolite

Таблица 3

Влияние температуры процесса на характеристики продуктов переработки прямогонного бензина
Table 3. The effect of process temperature on the characteristics of straight-run gasoline processing products

Показатели процесса	Температура, °С				
	360	380	400	420	440
Газообразные продукты реакции					
<i>n</i> -Алканы	66,2	67,9	69,1	70,7	71,4
Изоалканы	30,1	28,1	26,7	23,6	22,2
Алкены	3,7	4,0	4,2	5,7	6,4
Водород	0,03	0,12	0,15	0,22	0,26
Жидкие продукты реакции					
<i>n</i> -Алканы	16,5	15,5	12,9	9,8	9,7
Изоалканы	40,0	39,6	36,4	35,4	31,2
Арены	16,0	19,1	27,2	31,6	37,7
- бензол	0,5	0,8	0,9	1,3	1,9
Циклоалканы	25,1	23,1	20,8	20,4	18,6
Алкены	2,4	2,7	2,7	2,8	2,8
ОЧИМ	79	83	89	90	94
Выход, % об.	86	86	84	79	68

В составе газообразных продуктов реакции преобладают *n*-алканы C_1-C_5 , большая часть из которых приходится на пропан. С повышением температуры процесса выход *n*-алканов C_1-C_5 и алкенов C_2-C_4 увеличивается, а изоалканов C_4-C_5 уменьшается. Кроме углеводородов в образующихся газообразных продуктах присутствует водород, его содержание возрастает с повышением температуры

процесса в результате интенсификации скорости реакции дегидрирования.

Групповой углеводородный состав образующихся бензинов представлен *n*-алканами C₅–C₁₂, изоалканами C₄–C₁₀, аренами C₆–C₁₂, циклоалканами C₅–C₁₀ и алкенами C₄–C₁₀. С ростом температуры процесса в получаемых бензинах повышается содержание ароматических углеводородов с одновременным снижением концентрации углеводородов других классов. Согласно современным нормативным требованиям к автомобильному бензину предельно допустимое содержание ароматических углеводородов и наиболее токсичного их представителя – бензола, не должно превышать 35% об. и 1% об. соответственно [21]. Этим требованиям полностью соответствуют бензины, полученные при температурах 360, 380 и 400 °С, при температуре 420 °С суммарное количество аренов соответствует требованиям, а концентрация бензола несколько превышает требуемое значение. Октановые числа полученных бензинов вследствие увеличения в них доли ароматических углеводородов возрастают с повышением температуры процесса, а выход жидких продуктов снижается из-за увеличения скорости реакций крекинга углеводородов.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали принадлежность гранулированного цеолита высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой к цеолитам семейства пентасил.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Травкина О.С., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Современное состояние промышленного производства и применения цеолитсодержащих адсорбентов и катализаторов в России. *Катализ в промышл.* 2021. Т. 21. № 5. С. 297–307. DOI: 10.18412/1816-0387-2021-5-297-307.
3. 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.
4. Ерофеев В.И., Хомяков И.С., Егорова Л.А. Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензинов на модифицированных цеолитах ZSM-5. *Теор. осн. хим. технол.* 2014. Т. 48. № 1. С. 77–82. DOI: 10.7868/S0040357114010023.
5. Коробицына Л.Л., Величкина Л.М., Будаев Ж.Б., Шоллидодов М.Р. Исследование влияния способа получения цеолита структурного типа MFI на его каталитическую активность в процессах переработки углеводородного

Исходный цеолит и полученный на его основе молибденсодержащий образец обладают кислотностью, достаточной для проявления высокой каталитической активности в реакциях превращения метана и прямогонного бензина. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данного типа цеолитов в процессах переработки различного углеводородного сырья и требуют дальнейших исследований.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200182-5), и в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

This scientific work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number 121031200182-5), and within the state assignment for IPC UFRC RAS (project no. FMRS-2022-0080).

ОТСУТСТВИЕ КОНФЛИКТА ИНТЕРЕСОВ

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

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

REFERENCES

1. Parkhomchuk E.V., Sashkina K.A., Parmon V.N. New heterogeneous catalysts based on zeolites with hierarchical pore system. *Pet. Chem.* 2016. V. 56. N 3. P. 197–204. DOI: 10.1134/S0965544116030105.
2. 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.
3. Rodionova L.I., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Konnov S.V. Application of nanosized zeolites in petroleum chemistry: synthesis and catalytic properties (review). *Pet. Chem.* 2019. V. 59. N 4. P. 455–470. DOI: 10.1134/S0965544119040133.
4. 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.
5. 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.

- сырья. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 50–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.4t.
6. **Величкина Л.М., Герасимов Е.Ю., Восмериков 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.
 7. **Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е.** Катализаторы и адсорбенты для переработки природного газа, производства минеральных удобрений, очистки технологических жидкостей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132–150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
 8. **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/ChUR2023435.
 9. **Островский Н.М.** Закоксование катализаторов: механизмы, модели, влияние. *Кинетика и катализ*. 2022. Т. 63. № 1. С. 61–76. DOI: 10.31857/S0453881122010063.
 10. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М.** Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакаолина 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.
 11. **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.
 12. **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.
 13. **Hartmann M., Thommes M., Schwioger M.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interfaces*. 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
 14. **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.
 15. **Шкуропатов А.В., Князева Е.Е., Пономарева О.А., Иванова И.И.** Синтез иерархических цеолитов структуры MWW и их каталитических свойства в процессах нефтехимии (обзор). *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 5. С. 529–542. DOI: 10.1134/S0028242118050155.
 16. **Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.** Синтез и исследование цеолитов Beta с иерархической структурой пор. *Физика и химия стекла*. 2020. Т. 46. № 1. С. 74–81. DOI: 10.31857/S0132665120010047.
 17. **Treacy M.M., Higgins J.B.** Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier. 2007. 586 p.
 6. **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 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.10t.
 7. **Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N., Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevskiy A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kurnikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E.** Catalysts and adsorbents for conversion of natural gas, fertilizers production, purification of technological liquids. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 132–150 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.
 8. **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.
 9. **Ostrovskii N.M.** Coking of catalysts: mechanisms, models, and influence. *Kinet. Catal.* 2022. V. 63. N 1. P. 52–66. DOI: 10.1134/S0023158422010062.
 10. **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.
 11. **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.
 12. **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.
 13. **Hartmann M., Thommes M., Schwioger M.** Hierarchically-Ordered Zeolites: A Critical Assessment. *Adv. Mater. Interfaces*. 2021. V. 8. N 4. P. 1–38. DOI: 10.1002/admi.202001841.
 14. **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. *Pet. Chem.* 2022. V. 62. N 5. P. 544–551. DOI: 10.1134/S0965544122040028.
 15. **Shkuropatov A.V., Knyazeva E.E., Ponomareva O.A., Ivanova I.I.** Synthesis of hierarchical MWW zeolites and their catalytic properties in petrochemical processes (review). *Pet. Chem.* 2018. V. 58. N 10. P. 815–826. DOI: 10.1134/S0965544118100158.
 16. **Brazovskaya E.Y., Golubeva O.Y.** Synthesis and Research of Beta Zeolites with a Hierarchical Por Structure. *Glass Phys. Chem.* 2020. V. 46. N 1. P. 72–77. DOI: 10.1134/S1087659620010046.
 17. **Treacy M.M., Higgins J.B.** Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier. 2007. 586 p.
 18. **Hidalgo C.V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y.** Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. *J. Catal.* 1984. V. 85. N 2. P. 362–369. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90225-2.

18. **Hidalgo C.V., Itoh H., Hattori T., Niwa M., Murakami Y.** Measurement of the acidity of various zeolites by temperature-programmed desorption of ammonia. *J. Catal.* 1984. V. 85. N 2. P. 362–369. DOI: 10.1016/0021-9517(84)90225-2.
19. **Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M.** Methane activation without oxidant over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.* 1995. V. 30. N 1. P. 135–149. DOI: 10.1007/BF00813680.
20. **Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qui J., Yang N.** Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 120. N 1. P. 257–265. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00427-X.
21. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://docs.cntd.ru/document/1200108179> (дата обращения: 18.01.2024).
19. **Xu Y., Liu S., Guo X., Wang L., Xie M.** Methane activation without oxidant over Mo/HZSM-5 zeolite catalysts. *Catal. Lett.* 1995. V. 30. N 1. P. 135–149. DOI: 10.1007/BF00813680.
20. **Liu W., Xu Y., Wong S.-T., Wang L., Qui J., Yang N.** Methane dehydrogenation and aromatization in the absence of oxygen on Mo/HZSM-5: A study on the interaction between Mo species and HZSM-5 by using ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 120. N 1. P. 257–265. DOI: 10.1016/S1381-1169(96)00427-X.
21. ГОСТ 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 06.12.2024

Принята к опубликованию 28.01.2025

Received 06.12.2024

Accepted 28.01.2025