

УДК 661.183.6, 665.733, 541.128

DOI: 10.15372/KhUR2024539

EDN: MGVDS

Влияние постсинтетической щелочной обработки и модифицирования нанопорошком никеля на свойства цеолитного катализатора облагораживания бензина

Л. М. ВЕЛИЧКИНА, Я. Е. БАРБАШИН

Институт химии нефти СО РАН,
Томск, Россия

E-mail: mps@ipc.tsc.ru

(Поступила 15.12.2023; принята к печати 22.12.2023)

Аннотация

Проведена постсинтетическая обработка цеолита ZSM-5 водным раствором NaOH с последующим модифицированием обработанного цеолита наноразмерным порошком никеля. Порошок никеля введен в цеолит методом сухого механического смешения. Исследованы текстурные, кислотные и каталитические свойства исходного цеолита ZSM-5 и образцов на его основе после щелочной обработки и модифицирования. Каталитическая активность цеолитов изучена в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти. Наряду с определением характеристик целевых продуктов реакции – высокооктановых бензинов, проведен анализ образующихся газообразных углеводородов и углеродных продуктов уплотнения – кокса. Установлено, что щелочная обработка цеолита и последующее смешение его с нанопорошком никеля приводит к снижению величин общей удельной поверхности и общего удельного объема пор, уменьшению концентрации кислотных центров и увеличению их силы. Определено усиление совокупного влияния щелочной обработки и модифицирования нанопорошком никеля на текстурные и кислотные свойства цеолитных катализаторов. Показано, что модифицирование цеолитных катализаторов практически не влияет на состав газообразных продуктов процесса превращения прямогонной бензиновой фракции нефти. При этом постсинтетическая щелочная обработка цеолита ZSM-5 значительно уменьшает его ароматизирующую и крекирующую активность, в результате чего увеличивается выход высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими характеристиками. Введение нанопорошка никеля в обработанный щелочью цеолит усиливает эту тенденцию, хотя и не существенно. На модифицированных цеолитах снижается количество углеродных продуктов уплотнения, что будет способствовать увеличению времени стабильной работы полученных катализаторов и улучшению условий их регенерации.

Ключевые слова: цеолит ZSM-5, щелочная обработка, нанопорошок никеля, бензин, кокс

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты ZSM-5 (другие названия – пентасил, MFI) являются каталитическими системами, которые широко применяются в реакциях, протекающих с участием кислотных центров. В этих реакциях пористая структура цеолитов вследствие проявления молекулярно-ситового эффекта играет важную роль в получении требуемых продуктов и влияет на их стабильность. Однако при этом микропористая структура

ZSM-5 затрудняет доступ исходных молекул в объем цеолитов и создает стерические затруднения для выхода образующихся продуктов реакции, что снижает эффективность и перспективность использования катализаторов на основе цеолитов этого типа [1–9].

Изменить текстурные и кислотные свойства цеолитов возможно проведением различных постсинтетических обработок, например воздействием на полученные цеолиты щелочными растворами или введением в них наноразмерных

порошков (НПП) металлов. Постсинтетическая щелочная обработка цеолитов ведет к удалению, в первую очередь, внекаркасных соединений кремния, способствующих протеканию неселективных каталитических реакций и затрудняющих доступ молекул сырья к активным центрам цеолитов. Также, варьируя условия проведения щелочной обработки, возможно частичное удаление кремния из кристаллической решетки цеолитов, приводящее к повышению мезопористости цеолитных катализаторов [10–18].

Как установлено нами ранее [19], сухое механическое смешение цеолита ZSM-5 с НПП никеля, полученного газовой фазой синтезом, приводит к увеличению выхода жидких продуктов с повышенным содержанием изоалканов в процессах переработки легкого углеводородного сырья и повышению времени стабильной работы никельсодержащих катализаторов по сравнению с немодифицированным образцом. Наноразмерные порошки металлов при газовой фазе синтезе образуются при создании в газовой камере температуры, многократно превышающей температуру плавления металла. Металл быстро переходит из твердого в газообразное состояние с дальнейшим охлаждением в потоке инертного газа и конденсацией частиц НПП с размером менее 100 нм [20]. Высокая дисперсность НПП, способствующая возрастанию вклада поверхностных состояний, увеличивает реакционную способность получаемых катализаторов. Метод сухого механического смешения цеолитов с НПП металлов для получения металлсодержащих цеолитных катализаторов имеет преимущества в виде простого аппаратного оформления и отсутствия требующих утилизации вредных стоков.

Цель настоящей работы – исследование влияния постсинтетической щелочной обработки и последующего модифицирования НПП никеля на свойства цеолитных катализаторов обогащения прямогонного бензина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики приготовления цеолитных катализаторов

Исходный образец цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 (силикатный модуль цеолита характеризует молярное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) получали гидротермальным синтезом из щелочных алюмосиликатных гелей с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. Для перевода

синтезированного цеолита в активную H-форму цеолит декатионировали 25 % водным раствором NH_4Cl в течение 2 ч при 90 °C на водяной бане и интенсивном перемешивании. Полученный продукт отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до достижения нейтрального значения pH, сушили при 100 °C до постоянной массы и прокаливали для удаления органических включений при 550 °C в течение 5 ч. Согласно разработанной нами методике [18], оптимизирующей условия постсинтетической щелочной обработки, полученный порошок цеолита обрабатывали 0.3 М раствором NaOH при интенсивном перемешивании на водяной бане при 90 °C в течение 2 ч. После обработки цеолит отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH, сушили 5 ч при 100 °C и прокаливали при 550 °C в течение 4 ч с получением образца ZSM-5(NaOH). Образец ZSM-5(NaOH) модифицировали 0.5 мас. % НПП никеля методом сухого механического смешения в вибромельнице КМ-1 в течение 2 ч с получением образца Ni/ZSM-5(NaOH). Наноразмерный порошок никеля со средним размером частиц 50 нм был получен газовой фазой синтезом. Оптимальные условия введения НПП никеля в цеолит установлены нами ранее в работе [19]. Порошкообразные образцы ZSM-5, ZSM-5(NaOH) и Ni/ZSM-5(NaOH) прессовали в таблетки и измельчали, затем отбирали фракцию 0.5–1.0 мм для испытаний.

Метод определения текстурных свойств цеолитных катализаторов

Удельную поверхность катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по данным низкотемпературной (–196 °C) адсорбции азота, полученным с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора “Сорбтометр М” (ЗАО “КАТАКОН”, Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали из данных изотерм адсорбции и десорбции по модели ВЖН (Barett–Joyner–Halenda). Расчет характеристик пористой структуры цеолитов проводили с помощью программного обеспечения прибора.

Метод определения кислотных свойств цеолитных катализаторов

Кислотные свойства катализаторов изучали методом температурно-программированной десорбции (ТПД) аммиака, позволяющим определить распределение кислотных центров по силе

и их количество. Согласно методике проведения ТПД [21], образец с предварительно адсорбированными на нем молекулами вещества-зонда, в качестве которого используют аммиак, нагревают со скоростью 10 °С/мин в токе гелия и записывают спектр десорбции аммиака. Концентрация кислотных центров соответствует количеству десорбированного аммиака, а их сила – температурным максимумам на десорбционных кривых.

Методика определения каталитической активности цеолитных катализаторов

Каталитическую активность исходного и модифицированных цеолитов определяли в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти следующего состава, мас. %: *n*-алканы C_3 – C_{12} 32.4, изоалканы C_4 – C_{10} 37.4, арены C_6 – C_{12} 7.3 и циклоалканы C_5 – C_{10} 22.9. Октановое число по исследовательскому методу составляло 65. Объем катализатора, загружаемого в реактор, – 4 см³. Каталитический процесс превращения прямогонной бензиновой фракции нефти проводили при температуре 340–400 °С с шагом 20 °С, объемной скорости подачи сырья 2 ч^{–1} и атмосферном давлении. Отбор газообразных и жидких продуктов реакции для анализа осуществляли при каждой температуре процесса после 1 ч работы катализаторов. Образование углеродных продуктов уплотнения на цеолитных катализаторах после 1 ч работы не учитывали ввиду незначительного их количества.

Хроматографический анализ прямогонного бензина и продуктов его переработки

Анализ состава прямогонного бензина и продуктов его превращения осуществляли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с помощью хроматографа “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), состава газовой фазы – капиллярную колонку GS-Gas-Pro (60 м × 0.32 мм) и набивную колонку Carbosieve S-II (4 м × 2 мм). Углеводородный состав прямогонного и полученных бензинов рассчитывали методом внутренней нормализации. Октановые числа определяли расчетным методом на основе хроматографических данных.

Метод определения характеристик углеродных продуктов уплотнения

Характеристики углеродных продуктов уплотнения, образовавшихся на поверхности исследуемых катализаторов в течение 30 ч их непрерывной работы при атмосферном давлении, температуре 380 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{–1} в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, определяли методом дифференциально-термического анализа (ДТА) с использованием дериватографа Q-1500 D системы Paulik–Paulik–Erdey (MOM, Венгрия). Результаты измерений обрабатывали с помощью программного продукта Tanaliz, обеспечивающего контроль и измерение температуры, скорости нагрева образца, изменения массы образца и тепловых эффектов. Скорость нагрева исследуемого образца составляла 10 °С/мин, масса – 400 мг, измерения проводились на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные характеристики исходного и модифицированных цеолитов

В табл. 1 приведены текстурные характеристики исходного цеолита ZSM-5 и модифицированных образцов. Обработка цеолита ZSM-5 щелочным раствором, а также дальнейшее модифицирование обработанного цеолита НРП никеля привели к уменьшению величин общей удель-

ТАБЛИЦА 1

Текстурные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$S_{\text{мезо}}$, м ² /г	$S_{\text{микро}}$, м ² /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	D , нм
ZSM-5	339	198	141	0.17	0.09	0.08	1.99
ZSM-5(NaOH)	325	155	170	0.14	0.07	0.07	2.02
Ni/ZSM-5(NaOH)	210	87	123	0.10	0.04	0.06	1.96

Примечание. $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность цеолита, измеренная по методу БЭТ; $S_{\text{мезо}}$, $S_{\text{микро}}$ – удельная поверхность мезо- и микропор соответственно; $V_{\text{общ}}$ – общий удельный объем пор; $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{микро}}$ – удельный объем мезо- и микропор соответственно; D – средний диаметр пор.

ной поверхности и общего удельного объема пор. Исключение составляют только значения удельной поверхности микропор и среднего диаметра пор для цеолита после щелочной обработки, которые превосходят аналогичные данные для исходного образца. Наблюдаемые изменения обусловлены, вероятно, частичным удалением катионов кремния из каркаса цеолита при его щелочной обработке, а также частичным блокированием полостей цеолита частицами никеля.

Кислотные характеристики исходного и модифицированных цеолитов

Наряду с текстурными характеристиками, определяющими молекулярно-ситовой эффект цеолитных катализаторов, важным свойством является их кислотность. В табл. 2 приведены данные об изменении кислотных свойств цеолита ZSM-5 в зависимости от способа постсинтетической обработки. Все образцы имеют два вида кислотных центров: низкотемпературные, с областью десорбции аммиака 100–300 °С, и высокотемпературные, аммиак с которых десорбируется в интервале 300–600 °С. Сила кислотных центров обоих типов, определенная по температурным максимумам термодесорбционных пиков, при модифицировании цеолита щелочью и дальнейшем введении НРП никеля возрастает по сравнению с исходным цеолитом. Концентрация кислотных центров уменьшается при обеих обработках, при этом добавление НРП никеля в цеолит после щелочной обработки приводит к небольшому увеличению количества низкотемпературных кислотных центров.

Влияние температуры процесса на продукты процесса облагораживания прямогонного бензина

В табл. 3 приведены характеристики продуктов, образующихся при облагораживании прямо-

гонной бензиновой фракции нефти в диапазоне температур 340–400 °С. Основными компонентами газообразных продуктов реакции являются *n*-алканы C_1 – C_5 , из которых более половины составляет пропан, достаточно высока доля изоалканов C_4 – C_5 , в небольших количествах присутствуют алкены C_2 – C_4 . Постсинтетическая щелочная обработка цеолитного катализатора и модифицирование НРП никеля не влияют на структурно-групповой состав газообразных компонентов и практически не изменяют их выход. При повышении температуры процесса увеличивается выход *n*-алканов C_1 – C_5 с одновременным уменьшением концентрации изоалканов C_4 – C_5 и алкенов C_2 – C_4 , что вызвано интенсификацией температурного крекинга углеводородов.

Структурно-групповой состав жидких продуктов, полученных на исходном цеолите и обработанных образцах, одинаков. Повышение температуры процесса приводит к уменьшению количества всех групп углеводородов, содержащихся в полученных катализатах, за исключением ароматических соединений. Согласно действующим требованиям к автомобильным бензинам, концентрация ароматических углеводородов в них строго ограничена и не должна превышать 35 об. %, содержание бензола не должно быть более 1 об. %. Содержание олефинов также ограничено, оно не должно превышать 18 об. %, а октановое число по исследовательскому методу должно быть не менее 80 [22]. Этим требованиям соответствуют катализаты, полученные при 340–360 °С на исходном цеолите ZSM-5 и при 340–380 °С на образцах после щелочной обработки и модифицирования никелем. С повышением температуры реакции наблюдается снижение выхода катализата в результате крекинга. В составе образующихся бензинов значительно увеличивается содержание ароматических углеводородов, что приводит к росту октановых чисел. При

ТАБЛИЦА 2

Кислотные характеристики цеолитных катализаторов

Катализатор	T, °С		Концентрация кислотных центров, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_{Σ}
ZSM-5	175	360	618	318	936
ZSM-5(NaOH)	185	405	531	308	839
Ni/ZSM-5(NaOH)	210	405	575	241	816

Примечание. T_I , T_{II} – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых соответственно; C_I , C_{II} и C_{Σ} – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Газообразные и жидкие продукты превращения
прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитных катализаторах

Катализатор	Продукты реакции	Содержание, мас. %			
		Температура процесса, °C			
		340	360	380	400
Газообразные продукты реакции					
ZSM-5	<i>n</i> -Алканы C ₁ –C ₅	64.1	67.4	69.2	71.5
	Изоалканы C ₄ –C ₅	31.7	29.6	27.8	25.5
	Алкены C ₂ –C ₄	4.2	3.0	3.0	3.0
ZSM-5(NaOH)	<i>n</i> -Алканы C ₁ –C ₅	63.4	67.0	68.1	71.0
	Изоалканы C ₄ –C ₅	31.7	29.0	28.3	26.0
	Алкены C ₂ –C ₄	4.9	4.0	3.6	3.0
Ni/ZSM-5(NaOH)	<i>n</i> -Алканы C ₁ –C ₅	67.1	67.9	70.8	74.2
	Изоалканы C ₄ –C ₅	29.2	28.8	26.0	22.7
	Алкены C ₂ –C ₄	3.7	3.3	3.2	3.1
Жидкие продукты реакции					
ZSM-5	<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	13.5	10.5	9.8	8.2
	Изоалканы C ₄ –C ₁₀	32.3	30.6	29.2	28.1
	Арены C ₆ –C ₁₂ ,	29.7	34.8	39.7	48.9
	в том числе бензол	0.9	1.0	1.8	2.4
	Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	22.6	22.2	19.5	13.0
	Алкены C ₄ –C ₁₀	1.9	1.9	1.8	1.8
	Октановое число	90	91	94	97
ZSM-5(NaOH)	Выход жидкости, об. %	80	78	70	65
	<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	18.9	18.2	13.5	13.1
	Изоалканы C ₄ –C ₁₀	33.7	33.5	32.4	30.3
	Арены C ₆ –C ₁₂ ,	24.2	25.9	32.2	38.7
	в том числе бензол	0.8	0.9	1.0	1.7
	Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	21.3	20.7	20.4	16.4
	Алкены C ₄ –C ₁₀	1.9	1.7	1.5	1.5
Ni/ZSM-5(NaOH)	Октановое число	86	87	90	93
	Выход жидкости, об. %	87	85	76	68
	<i>n</i> -Алканы C ₃ –C ₁₂	13.8	13.5	11.1	9.3
	Изоалканы C ₄ –C ₁₀	36.7	36.6	33.9	30.8
	Арены C ₆ –C ₁₂ ,	24.3	25.0	31.7	38.0
	в том числе бензол	0.8	0.9	1.0	2.0
	Циклоалканы C ₅ –C ₁₀	21.8	21.6	20.2	18.8
	Алкены C ₄ –C ₁₀	3.4	3.3	3.1	3.1
	Октановое число	87	88	91	93
	Выход жидкости, об. %	88	87	78	69

этом бензины, полученные на исходном цеолите ZSM-5, имеют самые высокие октановые числа. После щелочной обработки цеолита и введения НРП никеля концентрация кислотных центров цеолитных катализаторов снижается, в результате чего их каталитическая активность в реакциях крекинга и ароматизации, приводящих к образованию газообразных и ароматических углеводородов, уменьшается, а выход жидких продуктов увеличивается. Вероятно, наблюдаемый эффект связан не только с изменением кислотных свойств модифицированных цеоли-

тов, но и со стерическими затруднениями, обусловленными уменьшением в них количества мезопор. В результате этого реакция протекает преимущественно на поверхности катализатора, а не в каналах цеолита. Согласно литературным данным, интенсивность удаления кремния из каркаса цеолита, приводящая к повышению мезопористости, зависит от вида и концентрации щелочи, применяемой для его обработки, а также от температуры и продолжительности обработки. При этом основным фактором, определяющим степень разрушения цеолита, является кон-

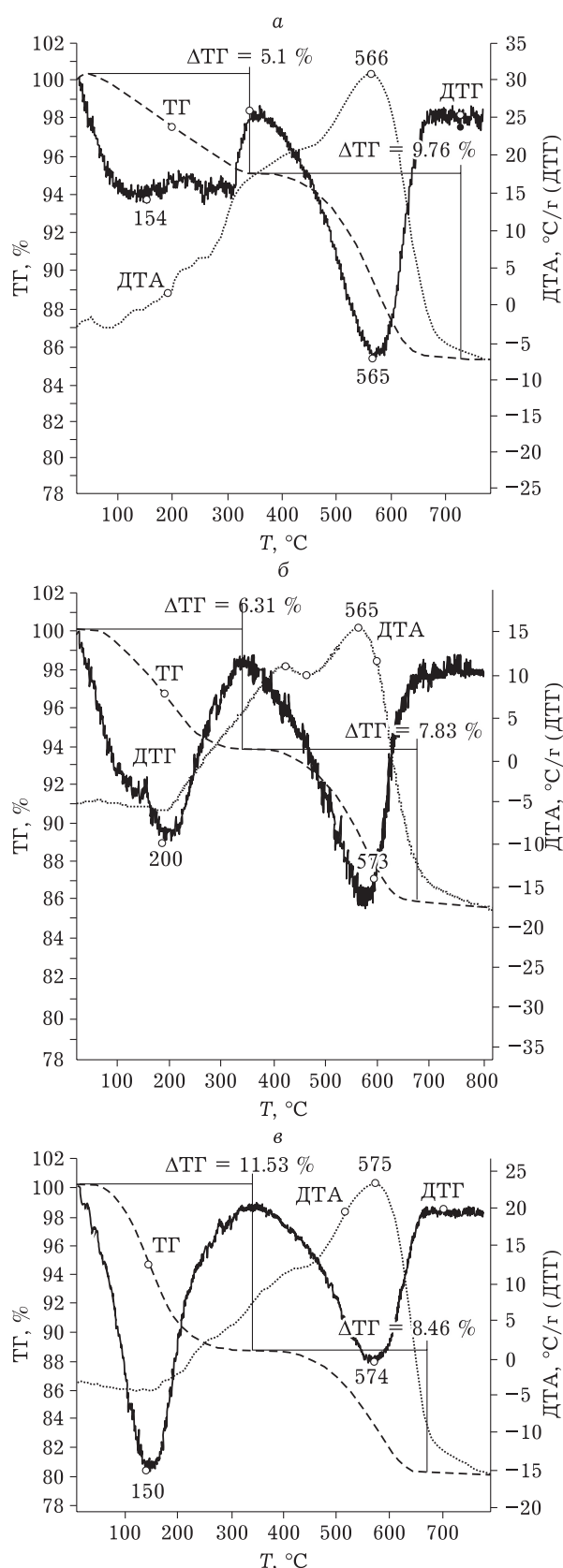


Рис. 1. Результаты термического анализа цеолитных катализаторов ZSM-5 (а), ZSM-5(NaOH) (б), Ni/ZSM-5(NaOH) (в) после 30 ч их работы в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

центрация раствора щелочи [15, 16]. Ранее нами были подобраны условия щелочной обработки, примененные в данной работе и позволившие без разрушения кристаллической структуры цеолита улучшить его каталитические свойства [18]. Следует отметить, что наибольшее положительное влияние на уменьшение в составе образующихся высокооктановых бензинов количества ароматических углеводородов и увеличение выхода бензинов оказала постсинтетическая щелочная обработка цеолитного катализатора. Введение НРП никеля в обработанный щелочным раствором цеолит дополнительно снизило его ароматизирующую и крекирующую активность, хотя и не так значительно.

Характеристики углеродных продуктов уплотнения на цеолитных катализаторах

На рис. 1 и в табл. 4 представлены результаты ДТА исходного цеолита ZSM-5 и модифицированных образцов, которые эксплуатировались в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти при 380 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 ч. До 340 $^{\circ}\text{C}$ с катализаторов удаляются преимущественно сорбированные вещества, представленные водой и углеводородами C_{8+} керосиновой и дизельной фракций, а в интервале 340–700 $^{\circ}\text{C}$ происходит выгорание углеродных продуктов уплотнения – коксовых отложений [23]. На модифицированных цеолитных образцах, по сравнению с исходным ZSM-5, содержится больше сорбированных веществ, особенно для образца Ni/ZSM-5(NaOH). На ДТГ-кривой исходного цеолита (см. рис. 1, а) и образца, содержащего НРП никеля (см. рис. 1, в), при удалении сорбированных веществ наблюдается пик с максимумом при 150 $^{\circ}\text{C}$, а для образца, обработанного щелочью (см. рис. 1, б), подобный максимум отмечен при 200 $^{\circ}\text{C}$. Для исходного цеолита ZSM-5 общее количество продуктов, удаляемых в интервале 340–670 $^{\circ}\text{C}$, составило 9.76 мас. %, для образца, обработанного щелочью, – 7.88 мас. %, а для цеолитного катализатора Ni/ZSM-5(NaOH), подвергнутого двум последовательным обработкам, доля углеродных продуктов уплотнения – 8.46 мас. %. Температура начала удаления коксовых отложений на модифицированных цеолитах выше по сравнению с исходным образцом, что, возможно, связано с большей силой их кислотных центров. Температуры максимумов и окончания удаления углеродных продуктов уплотнения на всех катализаторах сопоставимы. Ха-

ТАБЛИЦА 4

Данные термического анализа зауглероженных цеолитных катализаторов

Катализатор	Уменьшение массы, %		Температура удаления кокса, °С		
	Сорбированные вещества	Кокс	Начало	Максимум	Конец
ZSM-5	5.10	9.76	340	565	666
ZSM-5(NaOH)	6.13	7.88	355	573	670
Ni/ZSM-5(NaOH)	11.53	8.46	365	574	665

рактрно, что на модифицированных цеолитах образуются более однородные продукты уплотнения, удаляющиеся в более узком температурном интервале. Таким образом, постсинтетические обработки цеолитного катализатора ZSM-5 привели к уменьшению количества углеродных продуктов уплотнения, что позволит продлить время стабильной работы катализаторов и облегчить их последующую регенерацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Постсинтетическая щелочная обработка цеолита ZSM-5 с последующим введением НПП никеля снижает удельную поверхность и удельный объем пор, уменьшает концентрацию кислотных центров с одновременным увеличением их силы. На цеолитных катализаторах, подвергнутых обработкам, увеличивается выход более экологичных высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов. Проведение обработок способствует уменьшению количества углеродных продуктов уплотнения на поверхности образцов, что обеспечивает повышение стабильности катализаторов в процессе длительной эксплуатации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Weitkamp J. Zeolite and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 131, No. 1–2. P. 175–188.
- Li Y., Yu J. Emerging applications of zeolites in catalysis, separation and host-guest assembly // *Nat. Rev. Mater.* 2021. Vol. 6. P. 1156–1174.
- Weckhuysen B. M., Yu J. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, No. 20. P. 7022–7024.
- Derbe T., Temesgen S., Bitew M. A short review on synthesis, characterization, and applications of zeolites // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021. Vol. 2021. Art. 6637898.
- Mravec D., Hudec J., Janotka I. Some possibilities of catalytic and noncatalytic utilization of zeolites // *Chem. Pap.* 2005. Vol. 59, No. 1. P. 62–69.
- Peng P., Gao X.-H., Yan Z.-F., Mintova S. Diffusion and catalyst efficiency in hierarchical zeolite catalysts // *Natl. Sci. Rev.* 2020. Vol. 7, No. 11. P. 1726–1742.
- Hartmann M., Thommes M., Schwioger W. Hierarchically-ordered zeolites: a critical assessment // *Adv. Mater. Interfaces*. 2021. Vol. 8, No. 4. Art. 2001841.
- 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. Vol. 391. P. 56–68.
- Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M. S., Obuseng V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites // *Am. J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 7, No. 5. P. 196–221.
- Sadowska K., Góra-Marek K., Drozdek M., Kuśrowski P., Datka J., Martinez-Triguero J., Rey F. Desilication of highly siliceous zeolite ZSM-5 with NaOH and NaOH/tetra-butylamine hydroxide // *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. Vol. 168. P. 195–205.
- Ghavi-pour M., Behbahani R. M., Moradi G. R., Soleimani-mehr A. Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; effect of temperature and water dilution on products distribution // *Fuel*. 2013. Vol. 113. P. 310–317.
- 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. Vol. 92, No. 3. P. 414–420.
- Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts // *Catal. Lett.* 2003. Vol. 91, No. 3–4. P. 155–167.
- Groen J. C., Moulijn J. A., Pérez-Ramírez J. Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 2121–2131.
- 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. Vol. 189. P. 163–172.
- Björger M., Joensen F., Holm M. S., Olsbye U., Lille-rud K. P., Svelle S. Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: improved catalyst performance by treatment with NaOH // *Appl. Catal., A*. 2008. Vol. 345, No. 1. P. 43–50.
- Shahid A., Lopez-Orozco S., Marthala V. R., Hartmann M., Schwioger W. Direct oxidation of benzene to phenol over hierarchical ZSM-5 zeolites prepared by sequential post synthesis modification // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 237. P. 151–159.
- Velichkina L. M., Barbashin Ya. 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 // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Химия*. 2022. Т. 15, № 4. С. 486–495.

- 19 Величкина Л. М., Канашевич Д. А., Восмеригов А. В. Влияние модифицирования цеолита ZSM-5 никелем на его активность и стабильность в процессе изомеризации *n*-алканов C_5-C_8 и прямогонной бензиновой фракции нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2015. Т. 23, № 4. С. 327–338.
- 20 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: монография. Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2017. 643 с.
- 21 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. Vol. 85, No. 2. P. 362–369.
- 22 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия [Электронный ресурс]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200108179> (дата обращения: 24.02.2024).
- 23 Богдан В. И., Коклин А. Е., Казанский В. Б. Изомеризация *n*-пентана на H-форме морденита в газовой фазе и в сверхкритическом состоянии // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, № 6. С. 841–845.