

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

© О. В. Голубев, П. С. Ильчук, Д. Е. Цаплин, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: golubev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 24 ноября 2022 г.
После доработки 25 декабря 2022 г.
Принята к публикации 25 декабря 2022 г.

Исследован плазменно-каталитический процесс углекислотного риформинга метана в барьерном разряде с применением новых составов цеолитсодержащих катализаторов. Получены катализаторы на основе оксидов Ni, Fe, Co, промотированных CeO_2 , и охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, рентгенофазового анализа и термопрограммируемой десорбции аммиака. Исследована каталитическая активность полученных образцов в реакции получения синтез-газа в газовом разряде без дополнительного нагрева реактора. Установлено, что введение катализатора в область разряда позволяет повысить конверсию CH_4 с 10 до 16%, однако практически не влияет на конверсию CO_2 . В присутствии Fe-содержащих образцов выход CO и H_2 снижается.

Ключевые слова: углекислотный риформинг метана; катализ в плазме; синтез-газ; утилизация углекислого газа; барьерный разряд

DOI: 10.31857/S0044461822110032; EDN: GQISY

Выбросы парниковых газов (водяной пар, CH_4 , CO_2 и др.) являются причиной глобального изменения климата, поэтому поиск эффективных методов их утилизации становится приоритетной задачей. Перспективной является совместная переработка CO_2 и CH_4 в различные химические соединения, используемые как сырье в нефтехимической промышленности. Так, например, в результате реакции каталитического углекислотного риформинга метана можно получать синтез-газ, углеводороды ряда C_2 – C_4 , а также оксигенаты (метанол, уксусная кислота) [1]. Данный процесс, однако, имеет ряд недостатков, связанных с высокой температурой проведения процесса ($>700^\circ\text{C}$). Помимо значительных энергетических затрат, проведение реакции при высокой температуре приводит к дезактивации катализатора вследствие образования кокса на поверхности его частиц [2].

Исключить обозначенные явления становится возможным при проведении реакции в среде низ-

котемпературной плазмы. Высокоэнергетические электроны в плазме способствуют диссоциации прочных связей в молекулах CH_4 и CO_2 , в то время как использование катализаторов позволяет повысить скорость реакции и селективность по отдельным продуктам (синтез-газ, углеводороды, оксигенаты). При этом плазменно-каталитический процесс протекает при относительно низких температурах (до 150°C в барьерном разряде), что предотвращает дезактивацию катализаторов.

Как и в традиционном термочаталитическом процессе, в плазменно-каталитическом углекислотном риформинге метана важную роль играют носитель и активные компоненты катализатора. Высокой активностью характеризуются катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd, Ru, Rh), а также катализаторы на основе переходных металлов (Fe, Co, Ni) [3]. Свойства носителя (морфология, текстура пор) влияют на распределение активной фазы по поверхности, адсорбцию–десорбцию реагентов, а также

на изменение характера разряда [4]. Например, при нанесении металлов на цеолиты или металлоорганические каркасы повышается селективность по углеводородам C_4 [5, 6].

Цель работы — повышение эффективности процесса углекислотного риформинга метана в среде низкотемпературной плазмы при введении катализаторов на основе цеолитов ZSM-5 и ZSM-12, а также исследование влияния состава и свойств катализатора на конверсию исходных газов и выход образующихся продуктов реакции.

Экспериментальная часть

Для синтеза цеолита ZSM-12 были использованы следующие реагенты: коллоидный раствор оксида кремния Ludox HS-40 (40 мас%, Sigma-Aldrich, кат. номер 420816), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. номер 368458), метилдиэтанол-амин $[CH_3N(C_2H_4OH)_2]$, 98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 471828], бромэтан (C_2H_5Br , 99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 239607), NaOH (х.ч., ООО ТД «Компонент-Реактив»), NH_4Cl (98%, ООО ТД «Химмед»). Синтез цеолита ZSM-12 проводили по методике [7]. Для синтеза носителей и катализаторов были использованы следующие реактивы: бемит марки Pural SB [$AlO(OH)$, 99%, Sasol], цеолит ZSM-5 (не менее 90%, ПАО «НЗХК»), синтезированный цеолит ZSM-12, HNO_3 (65 мас%, ООО «НеваРеактив»), $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, ООО «Центр Технологий Лантан»), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., АО «Вектон»), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (98%, АО «Ленреактив»), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (ч., АО «Вектон»).

Синтез носителя проводили по следующей схеме. К 25 г цеолита ZSM-5 (ZSM-12) добавляли 10.72 г мелкодисперсного бемита, после чего перетирали смесь в ступке до однородной массы. К порошку добавляли 21 см^3 1 М HNO_3 и перемешивали до образования пластичной массы. Массу экструдировали (диаметр фильеры 1.5 мм) и оставляли сушиться на воздухе. Далее экструдаты измельчали до размера гранул 0.8–1.5 мм, сушили в сушильном шкафу в течение 2 ч при 60°C, 2 ч при 80°C и 2 ч при 110°C и затем прокаливали в муфельной печи при температуре 550°C (нагрев 6 ч, выдержка 4 ч). Полученные экструдаты пропитывали растворами 0.33–0.54 М $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 0.95–1.59 М $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1.00–1.66 М $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 0.99–1.55 М $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$. Расчетное количество наносимых CeO_2 , Ni, Fe, Co составляло 5 мас%.

Площадь поверхности и характеристики пор были определены с использованием анализатора удель-

ной площади поверхности и распределения пор по размерам Belsorp miniX (Microtrac MRB). Стадия предварительной подготовки включала термическую дегазацию образцов при температуре 300°C и давлении 10 Па в течение 8 ч. Для расчета площади поверхности в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.05–0.2$ применяли метод Брунауэра–Эммета–Теллера. Суммарный объем пор определяли исходя из количества адсорбированного азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.95$.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 ($CuK\alpha$ -излучение) в диапазоне $2\theta = 1^\circ–100^\circ$ со скоростью вращения гониометра (Rigaku D/Max-RC) $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, шаг 0.04° . Идентификация рентнограмм проводилась с помощью программного обеспечения MDI Jade 6.5 в сочетании с базой данных ICDD PDF-2.

Элементный состав определяли методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии с использованием прибора ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific) с рентгеновской трубкой мощностью 2500 Вт. Перед проведением анализа образцы измельчали и прессовали в таблетку с H_3BO_3 .

Кислотность катализаторов исследовали методом термопрограммируемой десорбции NH_3 с использованием прибора УСГА-101 (ООО «Унисит»). Исследуемый образец (фракция 0.25–1 мм) массой 0.15–0.2 г помещали в кварцевый реактор. Поверхность образца очищали от адсорбированных молекул воды и кислорода в токе He (марка А, АО «Московский газоперерабатывающий завод») при 512°C в течение 40 мин и затем насыщали NH_3 (смесь 5 об% $NH_3–95 \text{ об}\% \text{ He}$, ООО «НИИ КМ») в течение 24 мин при температуре 60°C. Для удаления слабосвязанного NH_3 осуществляли продув He со скоростью потока $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 102°C в течение 60 мин. Анализ образца проводили в токе He в температурном интервале 100–800°C со скоростью нагрева $7 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Регистрацию десорбированного NH_3 осуществляли детектором по теплопроводности.

Исследование каталитической активности полученных образцов проводили на экспериментальной установке с барьерным разрядом (рис. 1). Реактор представлял собой кварцевую трубку диаметром 16 мм с толщиной стенок 2 мм. В качестве внутреннего электрода реактора использовали стальной стержень диаметром 8 мм с винтовой нарезкой (марка С1008, ООО «РК ГРУПП»), в качестве внешнего заземленного электрода — мелкоячеистую сетку (размер ячейки 0.5 мм, нержавеющая сталь 12Х18Н9, ООО «Торговый Дом Сеток»), помещен-

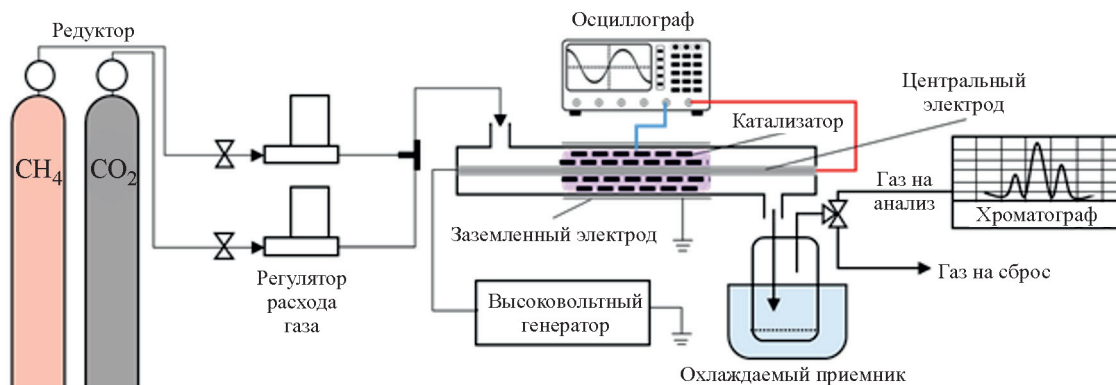


Рис. 1. Схема экспериментальной установки плазменно-каталитического углекислотного риформинга метана.

ную на внешнюю поверхность трубки (длина электрода 8 см). Разрядный промежуток составлял 4 мм. Катализаторы помещали в область разряда и фиксировали минеральной ватой. В качестве образца сравнения использовали инертный наполнитель — керамические шарики. Расход газов (CO_2 чистоты 99.5%, АО «Московский газоперерабатывающий завод»; CH_4 чистоты 99.995%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») регулировали массовыми тепловыми регуляторами расхода РРГ-20 (ООО «Элточприбор»). В качестве источника питания был использован источник синусоидального высокого напряжения с частотой 23 кГц. Электрический сигнал выводился на цифровой осциллограф TDS 2012B (Tektronix), мощность разряда была получена путем расчета площади фигур Лиссажу в реальном времени и составляла 8–11 Вт. Газообразные продукты реакции (CO_2 , CH_4 , CO , H_2 , C_2H_6) определяли на портативном газовом хроматографе с обратной продувкой ПИА (ООО «НПФ МЭМС»), оснащенный детектором по теплопроводности, с двумя хроматографическими колонками: с адсорбентами Hayesep N ($l = 2$ м) и молекулярными ситами 13 Å ($l = 2$ м) (ООО «НПФ МЭМС»). В качестве газа-носителя использовали Ag высшего сорта (чистота 99.993%, АО «Московский газоперерабатывающий завод»).

Исходя из данных газохроматографического анализа, конверсию (X), селективность по продуктам (S) и выход продуктов (Y) рассчитывали по уравнениям

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{v_{\text{CO}_2(\text{вх})} - v_{\text{CO}_2(\text{вых})}}{v_{\text{CO}_2(\text{вх})}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{v_{\text{CH}_4(\text{вх})} - v_{\text{CH}_4(\text{вых})}}{v_{\text{CH}_4(\text{вх})}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{v_{\text{CO}(\text{обр})}}{v_{\text{CO}_2(\text{pear})} + v_{\text{CH}_4(\text{pear})}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

$$S_{\text{H}_2}(\%) = \frac{v_{\text{H}_2(\text{обр})}}{2v_{\text{CH}_4(\text{pear})}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

$$S_{\text{C}_2\text{H}_6}(\%) = \frac{v_{\text{C}_2\text{H}_6(\text{обр})}}{v_{\text{CO}_2(\text{pear})} + v_{\text{CH}_4(\text{pear})}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

$$Y_{\text{CO}}(\%) = \frac{v_{\text{CO}(\text{обр})}}{v_{\text{CO}_2(\text{вх})} + v_{\text{CH}_4(\text{вх})}} \cdot 100\%, \quad (6)$$

$$Y_{\text{H}_2}(\%) = \frac{v_{\text{H}_2(\text{обр})}}{2v_{\text{CH}_4(\text{вх})}} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где $v_{(\text{вх})}$ — количество газа, поданного в реактор (моль); $v_{(\text{вых})}$ — количество газа в пробе (моль); $v_{(\text{обр})}$ — количество газа, образовавшегося в результате реакции (моль); $v_{(\text{pear})}$ — количество газа, превращенного в продукты в результате реакции (моль).

Энергетическую эффективность реактора (η) рассчитывали как отношение количества газа (CH_4/CO_2), превращенного в результате реакции, к поглощенной мощности:

$$\eta(\text{ммоль} \cdot \text{кДж}^{-1}) = \frac{v_{(\text{pear})}}{P} \frac{1000}{60}, \quad (8)$$

где $v_{(\text{pear})}$ — количество газа (CH_4/CO_2), превращенного в продукты в результате реакции (моль \cdot мин $^{-1}$), P — мощность разряда (Вт).

Обсуждение результатов

Полученные катализаторы $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-CeO}_2/\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$ (далее — MeCe-5 , где $\text{Me} = \text{Ni/Fe/Co}$, 5 — носитель $\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$) и $\text{Me}_x\text{O}_y\text{-CeO}_2/\text{ZSM-12-Al}_2\text{O}_3$ (далее — MeCe-12 , где $\text{Me} = \text{Ni/Fe/Co}$, 5 — носитель $\text{ZSM-12-Al}_2\text{O}_3$) были охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Катализаторы на основе цеолита ZSM-5 характеризовались более высокой удельной поверхностью, а

Таблица 1
Физико-химические характеристики синтезированных образцов

Образец	Текстурные характеристики			Состав, мас%			
	удельная площадь поверхности $S_{уд}$, $m^2 \cdot g^{-1}$	объем пор $V_{пор}$, $cm^3 \cdot g^{-1}$	диаметр пор $d_{пор}$, нм	Al_2O_3	SiO_2	CeO_2	$Me_xO_y^*$
ZSM-5- Al_2O_3	287	0.21	7.1	29.7	70.7	—	—
NiCe-5	255	0.20	6.6	26.0	61.8	5.2	7.0
FeCe-5	274	0.21	5.9	25.1	62.0	5.2	7.7
CoCe-5	261	0.20	6.9	25.0	63.6	4.9	6.5
ZSM-12- Al_2O_3	181	0.19	9.1	24.6	75.4	—	—
NiCe-12	159	0.15	8.4	20.4	68.4	4.9	6.3
FeCe-12	162	0.17	7.6	20.0	68.7	4.8	6.5
CoCe-12	165	0.17	9.0	19.6	67.4	4.9	8.1

* Me_xO_y — оксид металла (Ni/Fe/Co), «—» — отсутствие.

также меньшим диаметром мезопор в сравнении с образцами на основе цеолита ZSM-12 (табл. 1).

После нанесения оксидов металлов на цеолитсодержащие носители не происходило изменения структуры цеолитов ZSM-5 и ZSM-12 (рис. 2). В области $2\theta = 5^\circ - 30^\circ$ не наблюдается существенного снижения интенсивности рефлексов, соответствующих фазам цеолитов. Следует отметить, что на дифрактограммах отсутствуют дифракционные максимумы, соответствующие фазам Fe_2O_3 и Co_3O_4 . Это может свидетельствовать о равномерном нанесении указанных оксидов на поверхность носителя.

Образцы, нанесенные на носитель ZSM-5/ Al_2O_3 , содержали большее количество кислотных центров в сравнении с образцами, нанесенными на ZSM-12/ Al_2O_3 (рис. 3). Общее количество кислотных центров снижалось при нанесении оксидов металлов на носитель. Следует отметить, что в случае образца на основе CoCe-12 общая кислотность увеличивалась

(табл. 2), что может быть связано с вкладом собственной кислотности Co_3O_4 , нанесенного на цеолит [8].

Активность синтезированных образцов исследовали в реакторе с барьерным разрядом. На осциллограмме тока (рис. 4, а) можно наблюдать большое количество пульсирующих токовых сигналов (микроразрядов). Форма фигуры Лиссажу (рис. 4, б) близка к параллелограмму, что является типичным для барьерного разряда [9]. Отклонения от формы идеального параллелограмма могут быть связаны с несимметричностью электродов или нарушением центрирования электрода. Форма фигуры также незначительно изменялась в зависимости от наполнения реактора, что может объясняться различиями в диэлектрической проницаемости образцов.

Наивысшие значения конверсий достигались в присутствии образцов NiCe-12 и CoCe-12 (рис. 5, а). Следует отметить, что конверсия CO_2 в присутствии исследованных образцов изменялась незначительно

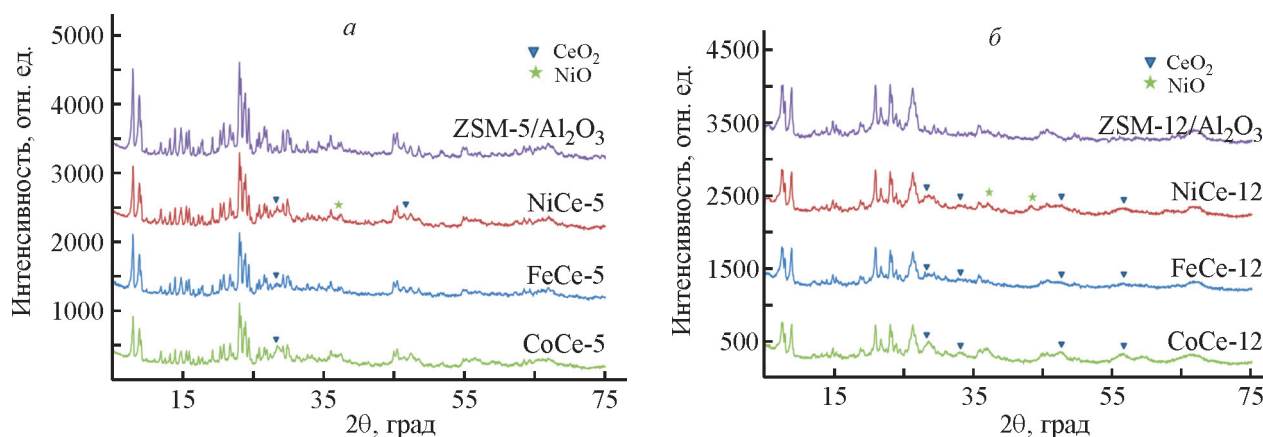


Рис. 2. Дифрактограммы синтезированных цеолитсодержащих катализаторов.

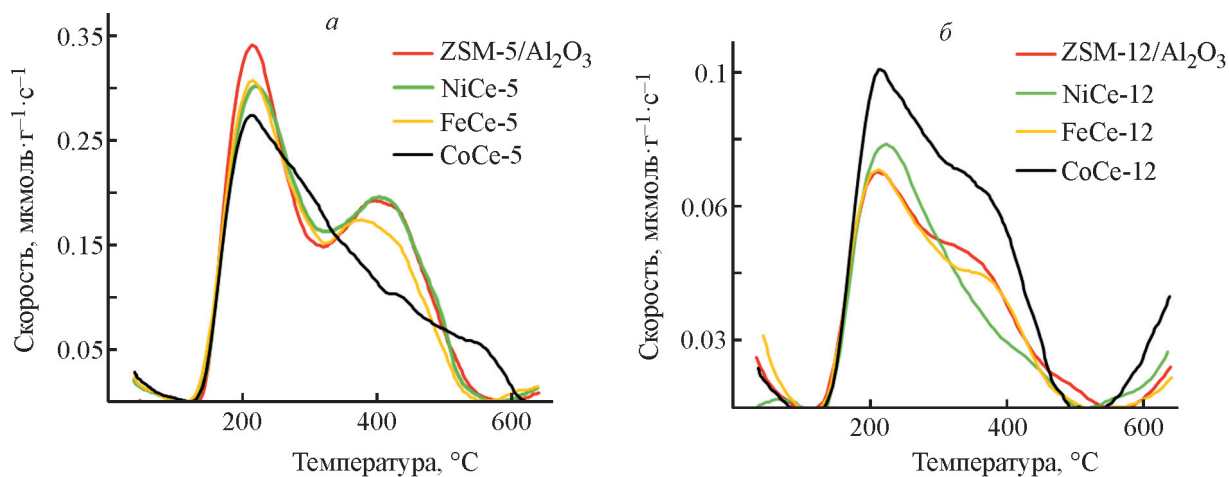


Рис. 3. Термопрограммированная десорбция NH_3 синтезированных носителей и катализаторов на их основе.

Таблица 2

Характеристики кислотных центров, определенные методом термопрограммированной десорбции NH_3

Образец	Количество кислотных центров,* мкмоль·г ⁻¹		
	слабые кислотные центры	сильные кислотные центры	всего
ZSM-5/ Al_2O_3	292	239	531
NiCe-5	294	230	524
FeCe-5	291	196	487
CoCe-5	482	—	482
ZSM-12/ Al_2O_3	71	42	113
NiCe-12	105	—	105
FeCe-12	78	30	108
CoCe-12	158	—	158

* «—» — отсутствие.

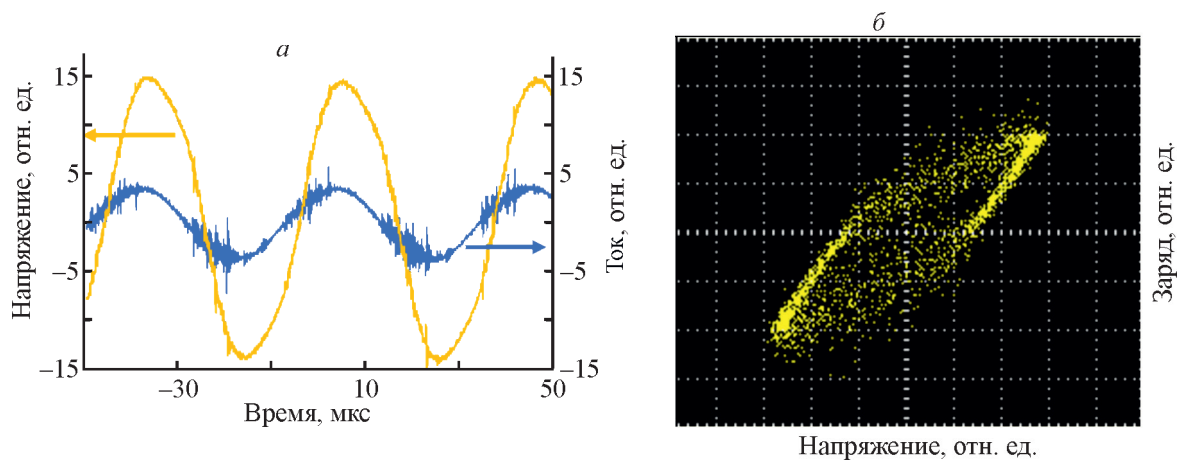


Рис. 4. Физические характеристики барьерного разряда в присутствии катализатора NiCe-12: осциллограммы тока и напряжения (а); фигура Лиссажу (б).

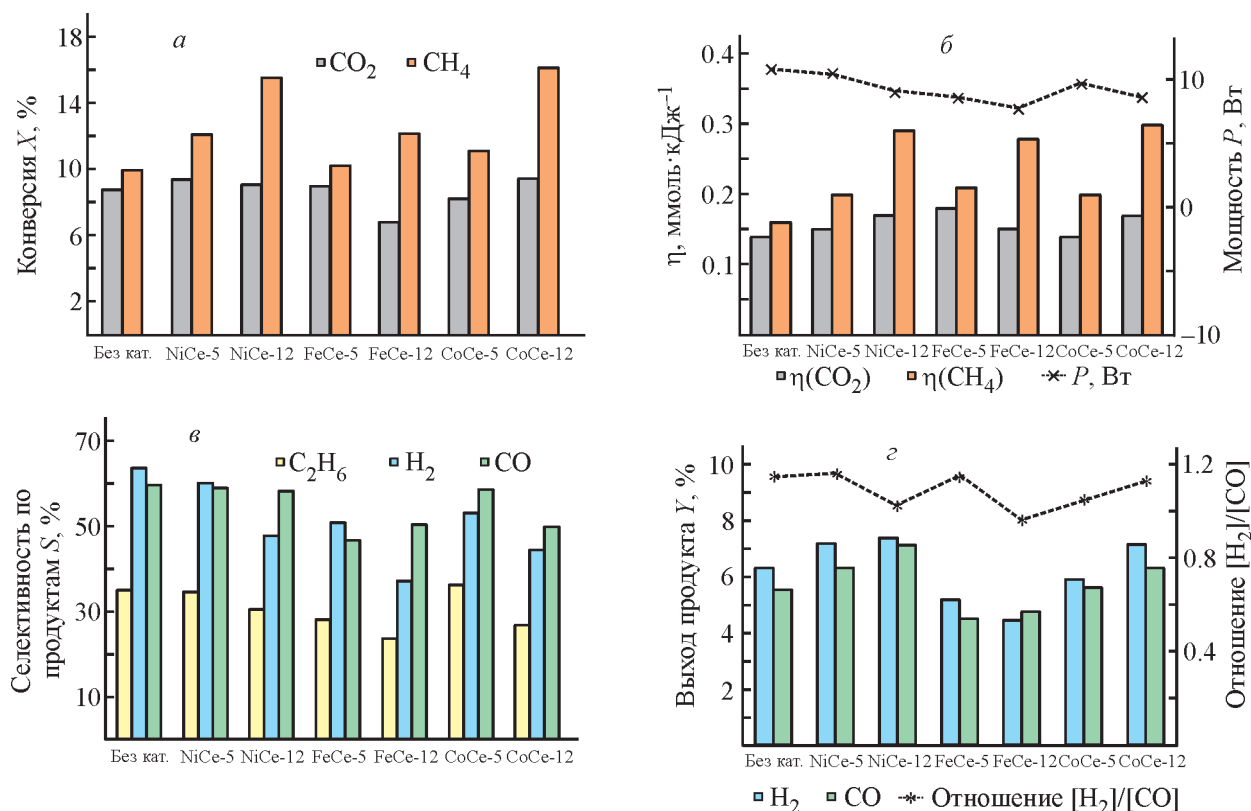


Рис. 5. Результаты каталитических экспериментов в присутствии синтезированных образцов: конверсия CH_4 и CO_2 (а), энергетическая эффективность процесса и поглощенная мощность (б), селективность по продуктам реакции (в), выход продуктов и отношение $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ (г).

Условия проведения эксперимента: мощность разряда 8–11 Вт, объемное соотношение $\text{CO}_2:\text{CH}_4 = 1:1$, скорость подачи газовой смеси $45 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, масса катализатора 1 г.

но (относительно конверсии в присутствии образца сравнения), более существенное влияние вводимые катализаторы оказывали на конверсию CH_4 , которая составляла 15.6–16.0%.

Основными продуктами реакции являлись H_2 , CO и C_2H_6 , причем их соотношение варьировалось в зависимости от вводимого катализатора. В присутствии катализаторов с большим количеством кислотных центров (носитель ZSM-5/ Al_2O_3) выход CO снижался. Это может быть объяснено тем, что на поверхности данных катализаторов степень адсорбции CO_2 снижается вследствие кислотности последнего [10]. Наибольший выход H_2 (7.20–7.39%) и CO (6.28–7.13%) фиксировался в присутствии Ni-содержащих катализаторов. При проведении процесса в присутствии Fe-содержащих катализаторов снижалась как конверсия по CH_4 , так и выход H_2 и CO . Вероятной причиной этому может являться тот факт, что частицы Fe в катализаторе находятся в оксидной форме. Как следует из данных работы [11], в присутствии CO_2 частицы Fe_2O_3 не способны восстанавливаться до Fe^0 , что снижает способность к каталитическому

превращению CH_4 до H_2 . По всей видимости, для более эффективного проведения процесса плазменно-каталитического риформинга CO_2 и CH_4 необходимо предварительное восстановление образцов катализатора для перевода активной фазы из оксидной в металлическую форму.

Энергетическая эффективность процесса по CH_4 увеличивалась в присутствии синтезированных катализаторов, достигая максимума $0.3 \text{ ммоль}\cdot\text{кДж}^{-1}$ в присутствии образца CoCe-12 (рис. 5, б). Таким образом, среди всех исследованных катализаторов наиболее оптимальными являлись NiCe-12 и CoCe-12 как по конверсии CH_4/CO_2 и выходу H_2 и CO , так и по энергетической эффективности процесса.

Выводы

Введение Ni-, Fe-, Co-цеолитсодержащих катализаторов на основе ZSM-5 и ZSM-12 в область барьерного разряда позволяет повысить конверсию CH_4 и энергетическую эффективность процесса углекислотного риформинга метана. Установлено, что

наиболее оптимальным типом носителя является цеолит с меньшей кислотностью (ZSM-12). Наименее эффективными образцами с точки зрения конверсии исходных газов и выхода H_2 и CO являются Fe-содержащие катализаторы, что может быть связано с наличием активных частиц Fe в оксидной форме. Установленные закономерности могут лечь в основу дальнейших исследований по разработке катализаторов углекислотной конверсии метана, в том числе катализаторов тандемного превращения CO_2 и CH_4 в углеводороды C_2 – C_4 и оксигенаты (CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3COOH) в среде низкотемпературной плазмы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Ю. А. Лебедеву за помощь при подготовке публикации.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00259
<https://rscf.ru/project/22-79-00259/>

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Голубев Олег Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Ильчук Павел Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9459-8934>

Цаплин Дмитрий Евгеньевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6100-2451>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Liu S., Winter L. R., Chen J. G. Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates from CO_2 and CH_4 // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 4. P. 2855–2871. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04811>
- [2] Hussien A. G. S., Polychronopoulou K. A. Review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. ID 3400. <https://doi.org/10.3390/nano12193400>
- [3] Aramounia N. A. K., Toumab J. G., Tarbousha B. A., Zeaitera J., Ahmada M. N. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. V. 82. P. 2570–2585. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>
- [4] Xu S., Chen H., Hardacre C., Fan X. Non-thermal plasma catalysis for CO_2 conversion and catalyst design for the process // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2021. V. 54. ID 233001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abe9e1>
- [5] Eliasson B., Liu C., Kogelschatz U. Direct conversion of methane and carbon dioxide to higher hydrocarbons using catalytic dielectric-barrier discharges with zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. P. 1221–1227. <https://doi.org/10.1021/ie990804r>
- [6] Vakili R., Gholami R., Stere C. E., Chansai S., Chen H., Holmes S. M., Jiao Y., Hardacre C., Fan X. Plasma-assisted catalytic dry reforming of methane (DRM) over metal–organic frameworks (MOFs)-based catalysts // *Appl. Catal. B.* 2020. V. 260. ID 118195. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118195>
- [7] Цаплин Д. Е., Макеева Д. А., Куликов Л. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 12. С. 1729–1734. <https://doi.org/10.1134/S004446181812006X> [Tsaplin D. E., Makeeva D. A., Kulikov L. A., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Synthesis of ZSM-12 zeolites with new templates based on salts of ethanolamines // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 12. P. 1957–1962. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120066>].
- [8] Núñez F., Chen L., Wang J. A., Flores S. O., Salmones J., Arellano U., Noreña L. E., Tzompantzi F. Bifunctional Co_3O_4 /ZSM-5 mesoporous catalysts for biodiesel production via esterification of unsaturated Omega-9 Oleic Acid // *Catalysts.* 2022. V. 12. ID 900. <https://doi.org/10.3390/catal12080900>
- [9] Rosenthal L. A., Davis D. A. Electrical characterization of a corona discharge for surface treatment // *IEEE Trans. Ind. Appl.* 1975. V. IA-11. P. 328–335. <https://doi.org/10.1109/TIA.1975.349324>
- [10] Teixeira Gouveia L. G., Borges Agustini C., Perez-Lopez O. W., Gutterres M. CO_2 adsorption using solids with different surface and acid-base properties // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 4. ID 103823. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103823>
- [11] Zhou Z., Deng G., Li L., Liu X., Sun Z., Duan L. Chemical looping co-conversion of CH_4 and CO_2 using Fe_2O_3/Al_2O_3 pellets as both oxygen carrier and catalyst in a fluidized bed reactor // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 428. ID 132133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132133>