

УДК 544.723.21: 661.183.45

**КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО  
ЦЕОЛИТА ТИПА MOR**

**HIGH MODULUS MOR-TYPE ZEOLITE CATALYSTS**

Саликаев В.А., Куватова Р.З., Павлова И.Н., Травкина О.С.,

Гильмутдинов А.Т.,

ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический  
университет», г. Уфа, Российская Федерация

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,  
г. Уфа, Российская Федерация

V.A. Salikaev, R.Z. Kuvatova, I.N. Pavlova, O.S. Travkina,

A.T. Gilmutdinov,

FSBEI NPE “Ufa State Petroleum Technological University”,

Ufa, the Russian Federation

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science,

Ufa, the Russian Federation

e-mail: viktorsalikaev@yandex.ru

**Аннотация.** Синтезированы образцы цеолита типа MOR в Na- и H-форме высокой фазовой чистоты и степени кристалличности близкой к 100% с молярным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-24$  в глубокодекатонированной форме и исследованы их свойства.

Для получения однородного по химическому составу силикаалюмогидрогеля смешение кристаллообразующих компонентов осуществлено при непрерывном перемешивании реакционной массы, которое не прекращали и при кристаллизации. Кристаллизацию проводили при 150-160 °С.

Составы олигомеров определены с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Степень превращения исходного олефина, состав и количество его изомеров, количество низкомолекулярных олигомеров (с молекулярной массой меньше, чем димеры), а также количество димеров определены методом газожидкостной хроматографии.

Фракции димеров выделены перегонкой реакционной массы при пониженном давлении и анализированы методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК- и масс-спектрометрии.

Методом термопрограммированной десорбции аммиака установлено, что с увеличением модуля цеолита наблюдается увеличение силы кислотных центров.

Для оценки каталитических свойств полученных H-форм образцов цеолита типа MOR с различным модулем использована модельная реакция димеризации  $\alpha$ -метилстирола.

Обнаружено, что с увеличением модуля цеолита увеличивается селективность образования циклических димеров с 20 до 52%. Превращения  $\alpha$ -метилстирола на образцах цеолита типа MOR изучены при 80 °C в присутствии 10% катализатора в атмосфере азота. Катализатор перед реакцией прокален при 300 °C в течение 2-3 ч в реакционной колбе в токе инертного газа.

Внедрение разработанного способа позволяет расширить сырьевую базу, упростить синтез и снизить себестоимость порошкообразного цеолита типа морденит.

**Abstract.** This paper is dedicated to synthesis of MOR-type zeolite specimens in Na- and H-form of high phase purity and having crystallinity degree of nearly 100% with molar ratio of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-24$  in deep-decationated form, and investigation of their properties.

To obtain chemically homogeneous silica-alumina hydrogel, mixing of crystal-forming components was implemented with reaction mass being continuously stirred. The stirring was still continuing during the process of crystallization.

Crystallization was conducted at a temperature of 150-160 °C.

The compositions of oligomers were quantified by high-performance liquid chromatography.

The conversion of the initial olefin, its composition and amount of its isomers, the amount of low molecular weight oligomers (with a molecular weight less than the dimers) as well as the number of dimer were measured by gas-liquid chromatography.

The dimer fraction was extracted by reaction mixture distillation under reduced pressure and analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR)  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , IR- and mass spectrometry methods.

By method of temperature-programmed ammonia desorption it was found that with zeolite module increasing there was an increase in strength of zeolite acid sites.

For evaluation of catalytic properties of the derived H-form of MOR-type zeolite specimens with various modules, model reaction of  $\alpha$ -methylstyrene dimerization was used.

It was found that with zeolite module increasing there was an increase in cyclic dimers formation selectivity from 20 to 52%. The  $\alpha$ -methylstyrene conversions on MOR-type zeolite specimens were investigated at a temperature of 80 °C with a 10% catalyst in nitrogen atmosphere. The catalyst was calcinated prior to the reaction at a temperature of 300 °C during 2-3 hours with rare gas current in the reaction flask.

Implementation of the method developed makes it possible to expand the raw materials base, simplify the synthesis and reduce the cost of powdery mordenite type zeolite.

**Ключевые слова:** цеолит, синтез, ионообменные формы, модуль цеолита, морденит, кристаллизация, силикат натрия.

**Key words:** zeolite, synthesis, ion-exchange forms, zeolite module, mordenite, crystallization, sodium silicate.

Среди используемых в адсорбции и катализе цеолитов особое место занимает цеолит типа MOR, благодаря своей кислотостойкости, термостабильности и кислотным свойствам. Повышение отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите приводит к увеличению его термической стабильности и устойчивости в кислой среде [1]. Для получения высокомодульных морденитов ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 13$ ) предлагают dealюминирование низко модульных ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 8-10$ ) морденитов [1] или высокотемпературный синтез в присутствии органических добавок (темплаты), выполняющих роль шаблона [2]. Обычно для этих целей используют четвертичные алкиламмониевые соединения. Сведения об условиях синтеза высокомодульных морденитов в присутствии тетраалкиламмоний-бромидов описаны в [3-5], в то же время данные о физико-химических и каталитических свойствах синтезируемых цеолитов весьма ограничены.

Данная работа посвящена синтезу цеолита типа MOR высокой фазовой чистоты и степени кристалличности близкой к 100% с молярным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-24$  в глубокодекатонированной форме и исследованию его свойств.

### **Экспериментальная часть**

Порошкообразный цеолит типа MOR синтезируют при температурах превышающих 100 °С и давлениях выше атмосферного.

В данной работе кристаллизацию образцов цеолитов проводили в автоклаве-кристаллизаторе объёмом 5 л, оборудованном рамной мешалкой с числом оборотов 60 об/мин, электрообогревом и пробоотборником. Наличие пробоотборника позволило производить отбор проб, не нарушая режима кристаллизации.

Порошкообразные цеолиты получали смешением исходных реагентов: растворов силиката и алюмината натрия, промышленной белой сажи (марки БС-100), содержащей не менее 98% масс.  $\text{SiO}_2$ , и органического структурообразователя. В результате смешения получали силикаалюмогидро-

гель, химический состав которого в зависимости от цели экспериментов изменяли в следующих пределах:



где R – органический катион.

Для получения однородного по химическому составу силикаалюмогидрогеля смешение кристаллообразующих компонентов осуществляли при непрерывном перемешивании реакционной массы, которое не прекращали и при кристаллизации. Кристаллизацию проводили при 150-160 °С.

После окончания кристаллизации полученную суспензию фильтровали под вакуумом. Отмывку порошкообразного цеолита проводили до величины рН = 9,0-10,0. Образцы цеолитов типа MOR после синтеза и отмывки от избытка катионов натрия подвергали термообработке при 500-550 °С в течение 4 часов (скорость подъёма 150 °С в час) в атмосфере воздуха. При этом происходило удаление темплата из пористой структуры цеолита.

Глубокодекатионированные формы цеолита синтезировали ионным обменом катионов  $Na^+$  на катионы  $NH_4^+$  и последующей термообработкой при 600 °С в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

Химические составы жидкой и твердой фаз анализировали методами пламенной фотометрии и комплексонометрии [6-9]. Для определения фазового состава образцов применяли метод порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монокроматизированном Cu- $\alpha$  излучении, напряжение 40 kV, ток 40 mA. Дифрактограммы были получены при съёмке с шагом по  $2\theta = 0,02^\circ$  и временем интегрирования 5 с/точке. Для определения относительной степени кристалличности (ОСК, % отн.) использовался метод внутреннего стандарта. Согласно ASTM D 3906-03, ОСК была рассчитана как соотношение сумм площадей пиков исследуемого образца к сумме площадей пиков «стандартного» образца [2].

Определение равновесных адсорбционных емкостей (мг/ г) цеолитов по парам воды, бензола и гептана ( $A_{H_2O}$ ,  $A_{C_6H_6}$ ,  $A_{C_7H_{16}}$ , соответственно) прово-

дили в статических условиях «эксикаторным способом» [10] при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P/P_s = 0,7-0,8$ .

Каталитические свойства порошкообразных морденитов изучали в реакции димеризации  $\alpha$ -олефинов. Димеризацию  $\alpha$ -олефинов проводили в стеклянных ампулах, куда загружали олефин и катализатор. После запаивания ампулы помещали в металлический автоклав. Обогрев автоклавов проводили в термостатируемой печи, в которой они непрерывно вращались при заданной температуре в течение необходимого времени. После окончания реакции автоклавы охлаждали, извлекали из них ампулы и вскрывали их. Реакционную массу фильтровали и анализировали.

Состав олигомеров определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (прибор HP-1090; условия анализа: полистирольная колонка Plgel-50Å, скорость подачи толуола 0,8 мл/мин, скорость ленты  $1,5\text{ см}^{-1}$  рефрактометрический детектор). Степень превращения исходного олефина, состав и количество его изомеров, количество низкомолекулярных олигомеров (с молекулярной массой меньше, чем димеры), а также количество димеров определяли методом газожидкостной хроматографии (хроматограф HRGS 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором; условия анализа: стеклянная капиллярная колонка длиной 25 м, температура 50-280  $^{\circ}\text{C}$  с программированным нагревом 8  $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , температура детектора 250  $^{\circ}\text{C}$ , температура испарителя 300  $^{\circ}\text{C}$ , газ-носитель гелий со скоростью подачи 30мл/мин).

Фракцию димеров выделяли перегонкой реакционной массы при пониженном давлении и анализировали методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК- и масс-спектрометрии.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре «Bruker AVANCE - 400», 400.13 ( $^1\text{H}$ ) и 100.62 МГц ( $^{13}\text{C}$ ) в  $\text{CDCl}_3$ . Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе Fisons Trio 1000, хроматограф которого снабжен 50 м капиллярной кварцевой колонкой DB 560; программирование температуры от: 50  $^{\circ}\text{C}$  до 320  $^{\circ}\text{C}$  со скоростью

4 °С·мин<sup>-1</sup>; электронный удар 70 eV.

## Результаты и их обсуждение

Известно, что с увеличением модуля повышается термическая стабильность кристаллической структуры цеолита. Для получения высокомодульных цеолитов типа морденит ранее применяли вторичную обработку (метод деалюминирования) низкомодульных ( $M = 8-10$ ) цеолитов или прямой высокотемпературный синтез в присутствии четвертичных алкиламмониевых солей.

В данной работе исследования проводили с использованием реакционных смесей следующего состава:

$(4,6-9,0)R_2O \cdot (2,2-3,2)Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (15-30);$   $SiO_2 \cdot (400-540)H_2O,$   
содержащих органический темплат - тетраэтиламмоний бромид (ТЭА Br).

Известно, что результаты кристаллизации зависят от природы сырьевых компонентов, состава реакционной смеси, температуры и продолжительности. Первоначально нами были проведены исследования влияния состава реакционной смеси на свойства продуктов кристаллизации.

В таблице 1 приведены свойства образцов цеолитов, полученных кристаллизацией приведенных выше составов реакционных смесей при 150-160 °С.

Таблица 1. Влияние состава реакционной смеси на свойства продуктов кристаллизации при 150-160 °С

Состав реакционной смеси	Равновесные адсорбционные емкости (см <sup>3</sup> /г) по:			Данные РФА	Модуль SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	воде	гептану	бензолу		
4,6R <sub>2</sub> O·2,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·15 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	15
4,6R <sub>2</sub> O·2,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·20 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	17
4,6R <sub>2</sub> O·2,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	21
4,6R <sub>2</sub> O·3,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	21
9,0R <sub>2</sub> O·2,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	24
9,0R <sub>2</sub> O·3,2 Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·25 SiO <sub>2</sub> ·444H <sub>2</sub> O	0,14	0,16	0,15	MOR	24

Продолжительность – 48 ч, темплат – тетраэтиламмоний бромид

Из данных таблицы следует, что при кристаллизации всех приведенных составов реакционных смесей можно получить высокомодульный цеолит типа MOR высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степенью кристалличности. На рисунке 1 представлены данные рентгенофазового анализа образцов, полученных кристаллизацией в течение 18 часов реакционных смесей, различающихся соотношением:  $R_2O / Al_2O_3$  и  $Na_2O / Al_2O_3$ .

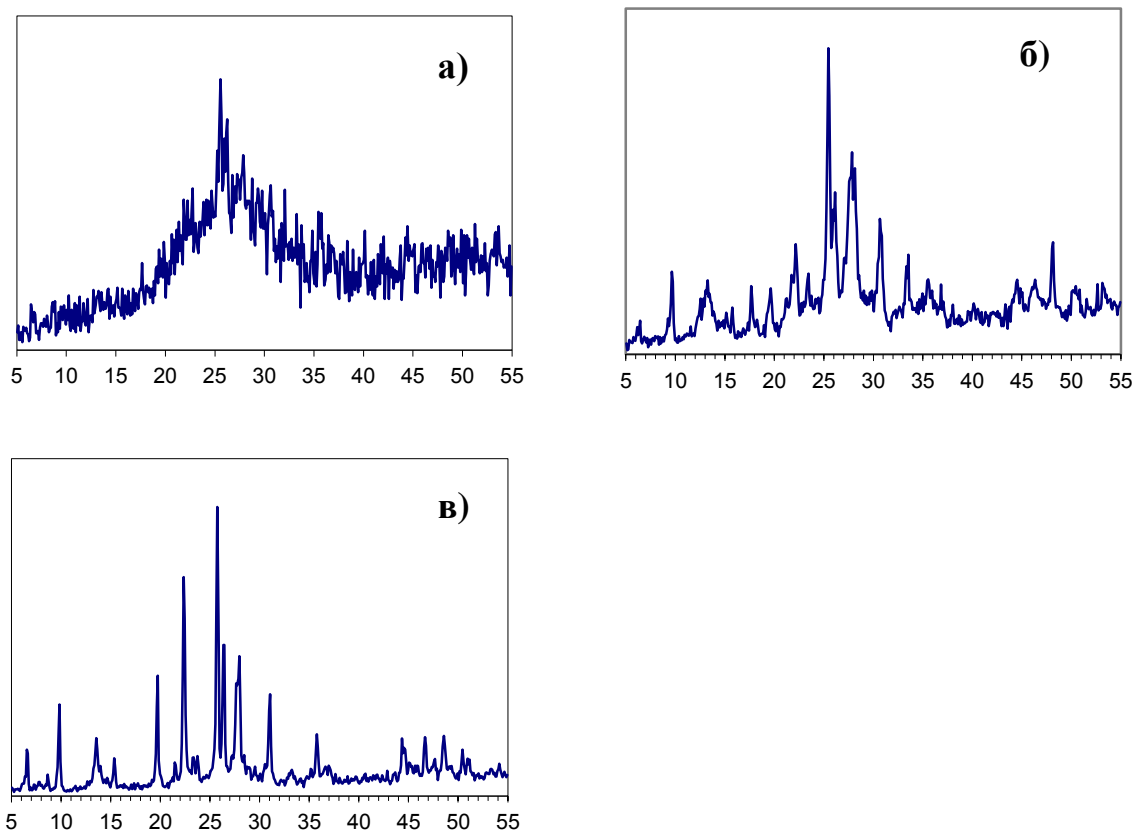


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов цеолита типа MOR после 18 часов кристаллизации следующих составов реакционной смеси:  
 а)  $4,6R_2O \cdot 2,2 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 25 SiO_2 \cdot 444H_2O$ ; б)  $4,6R_2O \cdot 3,2 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 25 SiO_2 \cdot 444H_2O$ ; в)  $9,0R_2O \cdot 3,2 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 25 SiO_2 \cdot 444H_2O$

Из рисунка 1а видно, что при составе реакционной смеси  $4,6R_2O \cdot 2,2 Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 25 SiO_2 \cdot 444H_2O$  через 18 часов кристаллизации продукт аморфный. Увеличение щелочности среды и количества органического структурообразователя приводит к ускорению кристаллизации, о чем свидетельствуют основные пики (рисунок 1б, в) при углах дифракции  $6,51^\circ$ ,  $9,70^\circ$ ,  $13,45^\circ$ ,  $19,61^\circ$ ,  $22,20^\circ$ ,  $26,25^\circ$ ,  $27,67^\circ$ ,  $30,89^\circ$  и  $35,61^\circ$ . Эти пики характерны только для цеолита типа MOR [11]. Следовательно, полученный



продукт представляет собой цеолит типа MOR высокой фазовой чистоты. Таким образом, установлено, что при увеличении соотношения  $R_2O / Al_2O_3$  и  $Na_2O / Al_2O_3$  происходит увеличение скорости кристаллизации, следовательно, сокращается продолжительность синтеза с 48 до 18 часов.

При синтезе цеолитов с использованием органических темплатов часть катионных позиций занимают катионы тетраэтиламмония, которые остаются в каналах цеолита после отмытки от компонентов маточного раствора. Для удаления этих катионов предлагают термическую обработку цеолита при 540-600 °С в токе воздуха в течение нескольких часов до или после обменных обработок [2]. В данной работе термообработку цеолита типа MOR осуществляли до ионного обмена.

Результаты исследования методом РФА полученного материала до и после выжигания темплата приведены на рисунке 2.

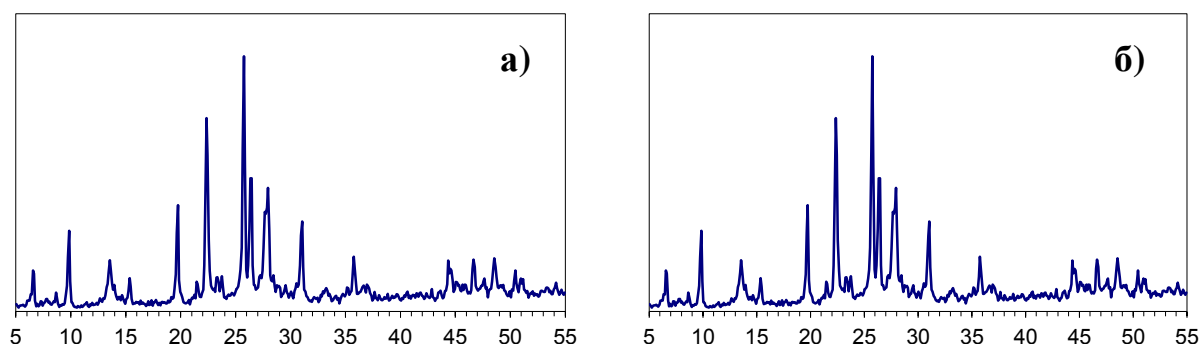


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов цеолитов типа MOR ( $SiO_2 / Al_2O_3 = 21$ ):

а) Na- MOR до выжигания темплата; б) HNa- MOR после выжигания темплата

Видно, что после термообработки основные пики, характерные только для цеолита типа MOR сохраняются. Следовательно, удаление темплата из структуры цеолита не приводит к её разрушению.

Для приготовления глубокодекатионированной формы цеолита типа MOR были выбраны следующие условия:  $T = 80-90$  °С; продолжительность - 1 час; отношение г-экв  $NH_4^+$  в растворе к г-экв  $Na^+$  в цеолите ( $G_{NH_4}$ ) = 1,5. Н – форму цеолита типа MOR получали термообработкой при 600 °С.

Поскольку цеолит типа MOR имеет канальную структуру, предполагающую отсутствие труднодоступных для обмена кристаллографических позиций катионов  $\text{Na}^+$ , промежуточная прокалка между ионными обменами отсутствовала. Рентгенограммы приготовленных образцов приведены на рисунке 3.

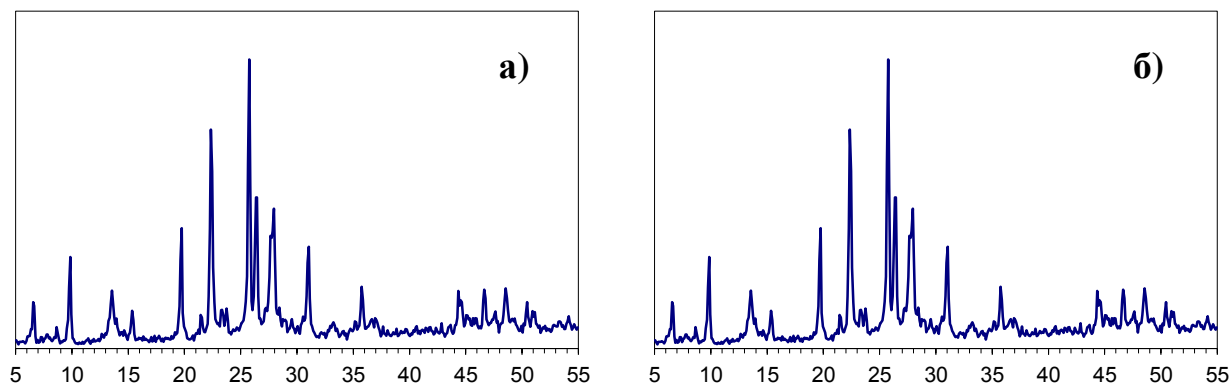


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов цеолитов типа MOR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 21$ ): а)  $\text{NH}_4$ - MOR; б) H- MOR

В результате ионообменных обработок были приготовлены образцы цеолита типа MOR с различным модулем в H-форме со степенью обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{H}^+$  равной 0,95. Значения равновесных адсорбционных емкостей ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) по воде ( $A_{\text{H}_2\text{O}}$ ), бензолу ( $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ ), н-гептану ( $A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$ ) этих образцов приведены в таблице 2.

Видно, что при замене катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{H}^+$  значения  $A_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $A_{\text{C}_6\text{H}_6}$ ,  $A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$  увеличиваются. Это связано с увеличением доступности внутрикристаллического объема цеолита.

Таблица 2. Равновесные\* адсорбционные емкости ( $\text{см}^3/\text{г}$ ) образцов цеолита типа MOR с различным модулем до и после ионного обмена

Модуль ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) цеолита типа MOR	до ионного обмена			после ионного обмена		
	$A_{\text{H}_2\text{O}}$	$A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$	$A_{\text{H}_2\text{O}}$	$A_{\text{C}_7\text{H}_{16}}$	$A_{\text{C}_6\text{H}_6}$
15	0,14	0,16	0,15	0,18	0,22	0,20
17	0,14	0,16	0,15	0,18	0,22	0,20
21	0,14	0,16	0,15	0,18	0,22	0,20
24	0,14	0,16	0,15	0,18	0,22	0,20

\* -  $20\text{ }^\circ\text{C}$  ,  $P/P_s = 0,8$

Концентрации кислотных центров у этих образцов были определены методом термопрограммируемой десорбцией предварительно адсорбированного аммиака. В таблице 3 приведены значения концентрации кислотных центров высокомодульных образцов в сравнении с H-формой низко-модульного цеолита типа MOR ( $M = 10$ ).

Таблица 3. Количество «слабых» и «сильных» кислотных центров (мкмоль/г) в образцах цеолита типа MOR с различным модулем

Модуль ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) цеолита типа MOR	«слабые»* кислотные центры		«сильные»** кислотные центры	
	До ионного обмена	После ионного обмена	До ионного обмена	После ионного обмена
10	405	536	225	342
15	455	565	274	374
17	475	570	279	380
21	577	643	294	457
24	581	647	302	477

\* – количество десорбированного  $\text{NH}_3$  (мкмоль/г) в интервале температур от 100 до 350 °С

\*\* – количество десорбированного  $\text{NH}_3$  (мкмоль/г) в интервале температур от 350 до 550 °С

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что при замене катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{H}^+$  увеличивается концентрация кислотных центров у всех образцов цеолита типа MOR. Кроме того, с увеличением модуля цеолита наблюдается увеличение силы кислотных центров.

Для оценки каталитических свойств полученных H-форм образцов цеолита типа MOR с различным модулем использовали модельную реакцию димеризации  $\alpha$ -метилстирола. Его димеры являются ценными нефтехимическими продуктами. Линейные ненасыщенные димеры  $\alpha$ -метилстирола используют как регуляторы молекулярной массы в производстве ударопрочного полистирола, акрилонитрилостирольных, акрилонитрилбутадиен-стирольных смол, растворители для лаков, диэлектрические жидкости, пластификаторы полимеров и каучуков, трансформаторные масла. Циклические димеры виниларенов со структурой индана представляют интерес в

качестве смазочных и изоляционных материалов; могут использоваться в атомной промышленности как компонент сцинтилляционных счетчиков ядерных излучений и высокотемпературный теплоноситель служат основой для получения соединений группы хромана, производных антрахинона, пестицидов и красителей.

Превращения  $\alpha$ -метилстирола на образцах цеолита типа MOR изучали при 80 °С в присутствии 10% катализатора в атмосфере азота, продолжительность эксперимента составляла 3 ч. Катализатор перед реакцией прокаливали при 300 °С в течение 2-3 ч в реакционной колбе в токе инертного газа.

Результаты димеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии образцов цеолита типа MOR в H- формах приведены в таблице 4.

Таблица 4. Димеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии исходных и декатионированных образцов цеолита типа MOR

Модуль (SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) цеолита типа MOR	Конверсия, %	Селективность, %		
		ЦД	ЛД	Тр.
10	98,8	21,5	68,1	10,4
15	98,0	32,2	62,8	5,0
17	98,0	35,6	58,9	5,5
21	98,2	50,1	45,9	4,0
24	98,5	52,3	42,9	4,8

ЦД- Циклический димер; ЛД- Линейный димер; ТР – тример

Видно, что все образцы проявляют высокую каталитическую активность – конверсия  $\alpha$ -метилстирола составляет 98,0 - 98,8%.

Основными продуктами реакции (90-96%) являются димеры  $\alpha$ -метилстирола, количество тримеров составляет 4-10%. Изучение состава олигомеров показало, что с увеличением модуля цеолита увеличивается селективность образования циклических димеров с 20 до 52%. По мере увеличения селективности образования циклических димеров в составе олигомеров снижается доля линейных димеров.

## Выводы

1. Разработан синтез морденита высокой фазовой чистоты с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 15-24$  и близкой к 100% степенью кристалличности, основанной на кристаллизации при 150-170 °С силикаалюмогидрогеля состава:



2. Показано, что при переходе от HNa-формы к H-форме цеолита типа MOR увеличивается концентрация кислотных центров у всех образцов. Кроме того, с увеличением модуля цеолита наблюдается увеличение силы кислотных центров.

3. Обнаружено, что с увеличением модуля цеолита увеличивается селективность образования циклических димеров с 20 до 52%. По мере увеличения селективности образования циклических димеров в составе олигомеров снижается доля линейных димеров.

## Список используемых источников

1 Влияние условий кристаллизации на адсорбционные свойства морденита / Зубков А.М.[и др.]. Изв. АН СССР. Серия хим. 1981. Т. 6. С.1220-1222.

2 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 781 с.

3 Pat. 4525466 United States, Int. Cl. B 01 J 29/18. Process for synthesizing zeolites having a mordenite structure and having high catalytic activity / Enrico Moretti, Valentino Zamboni, Raymond Le Van Mao, Mario Padovan, Marcello Solari; Montedison S.p.A. № 444355; filed 24.11.1982; release 25.01.1985. 10 p.

4 Pat. 4585640 United States, Int. Cl. C 01 B 33/28, B 01 J 29/18. Synthesis of molecular sieving high silica mordenite using synthesis directing organic dyes / Michael J. Desmond, Frederick A. Pesa, Janie K. Currie; The Standard Oil Company. № 672403; filed 16.11.1984; release 29.04.1986. 8 p.

- 5 Lok B.M. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis / V.M. Lok, T.R. Cannon, C.A. Messina // *J. Zeolites* 1983. № 3. pp. 282-289.
- 6 Мышляева Л.В., Краснощёков В.В. Аналитическая химия кремния. М.: Наука, 1972. 210 с.
- 7 Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Госхимиздат, 1959. 231 с.
- 8 Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965. 976 с.
- 9 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 237 с.
- 10 Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники М.: Химия. 1984. 592 с.
- 11 M.M.J. Treacy, J.B. Higgins *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; Elsevier, 2001, 586 p.

## References

- 1 Vliyanie uslovii kristallizatsii na adsorbtsionnye svoystva mordenita / Zubkov A.M. [i dr.] *Izv. AN SSSR. Seriya him.* 1981. T. 6. S.1220-1222. [in Russian].
- 2 Brek D. *Ceolitovye molekulyarnye sita.* М.: Mir, 1976. 781 s. [in Russian].
- 3 Pat. 4525466 United States, Int. Cl. B 01 J 29/18. Process for synthesizing zeolites having a mordenite structure and having high catalytic activity / Enrico Moretti, Valentino Zamboni, Raymond Le Van Mao, Mario Padovan, Marcello Solari; Montedison S.p.A. № 444355; filed 24.11.1982; release 25.01.1985. 10 p.
- 4 Pat. 4585640 United States, Int. Cl. C 01 B 33/28, B 01 J 29/18. Synthesis of molecular sieving high silica mordenite using synthesis directing organic dyes / Michael J. Desmond, Frederick A. Pesa, Janie K. Currie; The Standard Oil Company. - № 672403; filed 16.11.1984; release 29.04.1986. 8 p.

- 5 Lok B.M. The role of organic molecules in molecular sieve synthesis / B.M. Lok, T.R. Cannon, C.A. Messina // J. Zeolites. 1983. № 3. pp. 282-289.
- 6 Myshlyaeva L.V., Krasnoshekov V.V. Analiticheskaya himiya kremniya. M.: Nauka, 1972. 210 s. [in Russian].
- 7 Poluektov N.S. Metody analiza po fotometrii plameni. M.: Goshimizdat, 1959. 231 s. [in Russian].
- 8 Sharlo G. Metody analiticheskoi himii. M.: Himiya, 1965. 976 s. [in Russian].
- 9 Shvarcenbah G., Flashka G. Kompleksonometricheskoe titrovanie. M.: Himiya, 1970. 237 s. [in Russian].
- 10 Kel'cev N.V. Osnovy adsorbcionnoi tehniki M.: Himiya. 1984. 592 s. [in Russian].
- 11 M.M.J. Treacy, J.B. Higgins Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites; Elsevier, 2001. 586 p.

### **Сведения об авторах**

#### **About the authors**

Саликаев В.А. магистрант, группа МТП21-12-01, ФГБОУ ВПО УГНТУ, г.Уфа, Российская Федерация.

V.A. Salikaev, Graduate Student, MTP21-12-01 Group, FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation.

e-mail: viktorsalikaev@yandex.ru

Куватова Р.З., аспирант института нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация.

R.Z. Kuvatova, Postgraduate Student Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science, Ufa, the Russian Federation.

Павлова И.Н., аспирант института нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация.

I.N. Pavlova, Postgraduate Student Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science, Ufa, the Russian Federation.

Травкина О.С., канд. техн. наук, доцент института нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация.

O.S. Travkina, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor of the Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Science, Ufa, the Russian Federation.

e-mail: simchanka@mail.ru

Гильмутдинов А. Т., д-р техн. наук, профессор кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация.

A.T. Gilmutdinov, Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Chair «Oil and Gas Technology», FSBEI HPE USPTU, Ufa, the Russian Federation.