УДК 549.67:544.478: 66.095.253: 547.532:547.313.2

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.15

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА NaY ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ

© Д. А. Шавалеев¹, М. Л. Павлов^{2*}, Р. А. Басимова², О. С. Травкина^{3,4},
И. Н. Павлова^{3,4}, Л. Ф. Габдураманова⁴, И. Е. Алехина⁵

¹ООО «SNH Group»

Россия, Республика Башкортостан, 453261 г. Салават, ул. Гагарина, 8.

²ООО «НТЦ Газпром нефтехим Салават»

Россия, Республика Башкортостан, 453256 г. Салават, ул. Молодогвардейцев, 30.

³Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

⁴Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

⁵Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: 28pml@snos.ru

Разработан способ синтеза гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности с достаточно развитой вторичной пористой структурой, с адсорбционной емкостью, сопоставимой с порошкообразным цеолитом того же типа, и механической прочностью 2.5–2.9 кг/мм². Способ основан на гидротермальной кристаллизации гранул, полученных смешением порошкообразного цеолита NaY, «белой» сажи (молотого силикагеля или аэросила) и каолина, из реакционных смесей следующего состава: (2.2–2.6) Na₂O·Al₂O₃·(6.5–7.5)SiO₂·(155–165)H₂O.

Ключевые слова: цеолит NaY, кристаллизация, высокая степень кристалличности, адсорбционная емкость, механическая прочность.

Введение

Цеолитсодержащие материалы широко используются в промышленных гетерогенно-каталитических процессах [1]. Одним из таких синтетических цеолитов является цеолит NaY [2]. Его широкое применение в качестве катализатора обусловлено наличием кислотных центров и развитой пористой структурой. Основная область его применения – катализаторы крекинга. Цеолит Y в H-форме также является активным компонентом современных катализаторов таких промышленных процессов как гидрокрекинг, гидроизомеризация n-парафинов, изомеризация ксилолов, диспропорционирование и деалкилирование толуола и др. [3–9].

Синтетические цеолиты, пористая структура которых состоит только из микропор, недостаточно эффективны в реакциях между молекулами, имеющими размеры более 10 Å, из-за пространственных ограничений. Эту проблему можно решить путем создания материалов с развитой вторичной пористой структурой, обеспечивающей эффективную диффузию как реагентов, так и продуктов реакции внутри зерна катализатора [10–13].

Из литературных данных известны способы синтеза гранулированного цеолита NaY (тип FAU), не содержащего связующих веществ [14–19]. Способы основаны на кристаллизации гранул, полученных смешением порошкообразного цеолита NaY, молотого силикагеля или «белой» сажи, каолина и пластификатора (поливинил-ловый спирт,

карбоксиметилцеллюлоза или лигносульфанат) в растворе силиката натрия. Порошкообразный цеолит, входящий в состав исходных гранул, выполняет роль кристаллической затравки, обеспечивающей высокую степень кристалличности и фазовую чистоту образующихся поликристаллических спростков.

Настоящая работа является развитием ранее выполненных исследований [5–9] и посвящена разработке, перспективного для промышленного внедрения, способа получения гранулированного цеолита NaY (NaY-BC) с высокими адсорбционными характеристиками и механической прочностью.

Объекты и методы исследований

В экспериментах по получению исходных гранул для кристаллизации использовали каолин марки КЭ-3 (ГОСТ 21286-82), «белую» сажу марки BC-100 (ГОСТ 18307-78), поливинил-ловый спирт (ГОСТ 10779-97) и порошкообразный цеолит NaY (предельная адсорбционная емкость по парам воды и бензола равна 0.30 и 0.32 см³/г, соответственно). Массовое содержание компонентов в составе исходных гранул изменяли в интервалах:

порошкообразный цеолит NaY	50–80% масс.;
каолин (КЭ-3)	15–45% масс.;
«белая» сажа (BC)	
(молотый силикагель или аэросил)	1–10% масс.;
поливинил-ловый спирт (ПВС)	2% масс.

Полученную смесь увлажняли и перемешивали до получения однородной массы, гранулирова-

ли, подвергали прокатке при 600 °С в течение 6 ч для удаления ПВС. Полученные гранулы кристаллизовали в растворе силиката натрия. Состав реакционной смеси (РС) изменяли в интервалах: $(1.9-3.2) \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6.0-7.5) \text{ SiO}_2 \cdot (150-165) \text{ H}_2\text{O}$, при 98–100 °С в течение 48 ч. Стадии кристаллизации предшествовала стадия предварительной выдержки гранул при температуре 25–30 °С в течение 12–24 ч.

Относительную степень кристалличности (ОСК) и фазовый состав (ФС) образцов определяли с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа (РСА и РФА). РФА образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance. Условия съемки: $\text{CuK}\alpha$ излучение, область углов 2θ от 3 до 50°, шаг – 1 град/мин, время накопления в точке составляло 2 с. Обработку рентгенограмм проводили в программе TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2.

Объем макропор и их распределение по размеру измеряли на ртутном порозиметре Carlo Erba Porosimeter-2000 [20].

Значения предельной адсорбционной емкости цеолитов определяли по методике, описанной в [21].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты изучения влияния состава исходных гранул на свойства образцов, полученных после кристаллизации.

Видно, что при содержании в составе исходных гранул 50% масс. порошкообразного цеолита NaY образец, полученный после кристаллизации, обладает недостаточно развитой вторичной пористой структурой, низкой степенью кристалличности и предельной адсорбционной емкостью (табл. 1, обр. 1). Причиной этого является отсутствие в исходных гранулах развитой мезо- и макропористой структуры, что затрудняет диффузию кристаллизационного раствора внутрь гранулы. Кроме того,

уменьшение кристаллической затравки в составе исходных гранул не способствует образованию при кристаллизации достаточного количества мезопор.

Увеличение содержания порошкообразного цеолита NaY в составе исходных гранул свыше 70% масс. приводит к снижению механической прочности самих исходных гранул и образованию при всех последующих операциях значительного количества крошки. Оставшиеся целыми после кристаллизации, отмывки и сушки гранулы обладают так же низкой механической прочностью (табл. 1, обр. 8). Причиной этого является недостаточное содержание каолина в исходных гранулах, т.к. только каолин обладает реологическими свойствами и обеспечивает плотную упаковку компонентов смеси при её грануляции.

После кристаллизации гранулы, в которых содержание белой сажи в исходном составе было менее 3.0% масс., имеют низкие степень кристалличности и адсорбционную емкость, а также ухудшаются параметры вторичной пористой структуры (табл. 1, обр. 6). Увеличение содержания белой сажи в составе исходных гранул более 7% масс. снижает механическую прочность гранул после кристаллизации (табл. 1, обр. 5).

Результаты изучения влияния источника кремния в составе исходных гранул на физико-химические характеристики гранулированных образцов после кристаллизации приведены в табл. 2.

Видно, что природа кремнесодержащего сырья, используемого для получения исходных гранул, не влияет на степень кристалличности образцов NaY-БС, их адсорбционные и прочностные характеристики.

В табл. 3 представлены результаты исследования влияния состава реакционной смеси на физико-химические характеристики гранулированных образцов NaY-БС.

Таблица 1

Физико-химические свойства гранулированных образцов после кристаллизации*

Состав исходных гранул после прокаливания	Предельная адсорбционная емкость ($\text{см}^3/\text{г}$) по парам:		ФС по данным РФА	ОСК, % отн.	Прочность на раздавливание, $\text{кг}/\text{мм}^2$	Распределение пор по диаметру, %	
	воды	бензола				2–50 нм	более 50 нм
50%NaY+43%КЭ-3+5%БС	0.26	0.27	FAU	89	2.7	54.2	45.8
55%NaY+40%КЭ-3+3%БС	0.30	0.32	FAU	98	2.9	65.9	34.1
60%NaY+33%КЭ-3+5%БС	0.30	0.32	FAU	98	2.6	66.2	33.8
60%NaY+31%КЭ-3+7%БС	0.30	0.32	FAU	98	2.7	67.2	32.8
65%NaY+23%КЭ-3+10%БС	0.27	0.28	FAU	90	2.4	53.3	46.7
65%NaY+32%КЭ-3+1%БС	0.27	0.29	FAU	92	2.3	52.1	47.9
70%NaY+23%КЭ-3+5%БС	0.30	0.32	FAU	98	2.6	68.1	31.9
80%NaY+15%КЭ-3+5%БС	0.30	0.32	FAU	99	1.4**	65.8	34.2

*Состав РС: $2.2 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.5 \text{ SiO}_2 \cdot 155 \text{ H}_2\text{O}$.

Примечание:

** – значение приведено для целых гранул, много разрушенных гранул.

Таблица 2

Физико-химические свойства гранулированных образцов после кристаллизации*

Состав исходных гранул после прокаливания	Предельная адсорбционная емкость (см ³ /г) по парам:		ФС по данным РФА	ОСК, % отн.	Прочность на раздавливании, кг/мм ²	Распределение пор по диаметру, %	
	вода	бензол				2–50 нм	более 50 нм
60% NaY+32%КЭ-3+5%БС	0.30	0.32	FAU	98	2.7	67.2	32.8
60%NaY+32%КЭ-3+5% силикагель	0.30	0.32	FAU	98	2.6	66.2	33.8
60%NaY+32%КЭ-3+5% аэросил	0.30	0.32	FAU	98	2.8	66.4	33.6

* Состав PC: 2.2 Na₂O·Al₂O₃·6.5 SiO₂·155 H₂O.

Таблица 3

Физико-химические свойства образцов, полученных кристаллизацией исходных гранул состава 60% NaY + 32% КЭ-3 + 5% БС

Состав реакционных смесей, моль/моль			Равновесная адсорбционная емкость (см ³ /г) по парам:		ФС по данным РФА	ОСК, % отн.	Прочность на раздавливании, кг/мм ²	Распределение пор по диаметру, %:	
Na ₂ O/ Al ₂ O ₃	SiO ₂ / Al ₂ O ₃	H ₂ O/ Al ₂ O ₃	вода	бензол				2–50 нм	более 50 нм
1.9	6.0	150	0.26	0.27	FAU	89	2.7	56.2	43.8
2.2	6.5	155	0.30	0.32	FAU	98	2.7	67.2	32.8
2.4	6.5	155	0.30	0.32	FAU	98	2.7	66.8	33.2
2.6	6.5	155	0.30	0.32	FAU	98	2.6	68.1	31.9
2.6	7.5	165	0.30	0.32	FAU	98	2.6	66.2	33.8
3.2	7.5	165	0.26	0.26	FAU+ PHI	98	3.1	52.1	47.9

Видно, что уменьшение мольного соотношения Na₂O / Al₂O₃ (табл. 3, обр. 1) приводит к снижению скорости кристаллизации, и, как следствие, к уменьшению степени кристалличности образца NaY-БС. Наоборот, увеличение мольного соотношения Na₂O / Al₂O₃ (табл. 3, обр. 6) позволяет увеличить скорость кристаллизации, но, согласно данным РФА, в составе образца после кристаллизации наблюдается рост примесной фазы филипсита, что приводит к снижению адсорбционных характеристик.

Выводы

1. Разработан способ синтеза цеолита NaY высокой степени кристалличности с развитой вторичной пористой структурой и прочностью на раздавливании 2.6–2.9 кг/мм².

2. Установлено, что состав исходных гранул для синтеза цеолита NaY-БС должен строго соответствовать интервалам:

порошкообразный цеолит NaY 55–70% масс.;
каолин 23–40% масс.;
«белая» сажа
(молотый силикагель или аэросил) 3–7% масс.;
поливиниловый спирт 2% масс.

3. Выявлено, что в реакционной смеси мольное соотношение Na₂O/Al₂O₃ не должно превышать 2.6, а мольное соотношение SiO₂/Al₂O₃ должно находиться в интервале 6.5–7.5.

4. Обнаружено, что природа кремнесодержащего сырья, используемого при формировании

исходных гранул, не влияет на адсорбционные и прочностные характеристики продуктов кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / Weinheim: Wiley-VCH, 2010. 880 p.
- Degnan T. F. Recent progress in the development of zeolitic catalysts for the petroleum refining and petrochemical manufacturing industries // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. Vol. 170. P. 54–65.
- Martínez C., Corma A. Coordination Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes // Chemistry Reviews. 2011. Vol. 255. P. 1558–1580.
- Vermeiren W., Gilson J.-P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry // Top Catal. 2009. Vol. 52. P. 1131–1161.
- Басимова Р. А., Павлов М. Л., Герзелиев И. М. [и др.]; заявители и патентообладатели: ИНХС РАН, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». Катализатор, способ его получения и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием. Патент РФ №2478429. МПК C07C6/12. заявл. 08.04.2012; опубл. 10.04.2013. 11 с.
- Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Газпром нефтехим Салават». Способ получения катализатора и способ трансалкилирования бензола диэтилбензолами с его использованием. Патент РФ №2553256. МПК B01J 29/08, B01J 37/30, B01J35/10, C07C 6/12. Заявл. 08.04.2014; опубл. 10.06.2015. 12 с.
- Басимова Р. А., Павлов М. Л., Мячин С. И. [и др.]. Алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование этилбензолов на цеолитных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. 2008. №4–5. С. 94–96.

8. Шавалеева Н. Н., Павлов М. Л., Басимова Р. А., Эрштейн А. С. Синтез ультрастабильного гранулированного без связующих веществ цеолита Y и на его основе катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами // Нефтегазовое дело. 2013. Т. 11. №4. С. 158–164.
9. Эрштейн А. С., Шавалеева Н. Н., Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. Алкилирование бензола этиленом и этан-этиленовыми фракциями в присутствии катализатора USY-BC // Нефтегазовое дело. 2014. Т. 12. №4. С. 90.
10. Agliullin M. R., Danilova I. G., Faizullin A. V. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates with a narrow pore size distribution and catalytic activity thereof in the oligomerization of dec-1-ene // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. Vol. 230. P. 118–127.
11. Muller K., Bein T., Mesoporosity – a new dimension for zeolites // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 3689–3707.
12. Chal R., Gerardin C., Bulut M., Van Donk S., Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores // Chem. Cat. Chem. 2011. Vol. 3. P. 67–81.
13. Wan Y. and Zhao D., On the Controllable Soft-Templating Approach to Mesoporous Silicates // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 2821–2860.
14. Павлов М. Л., Травкина О. С., Кутепов Б. И. [и др.]; патентообладатель ФГБУ науки Институт нефтехимии и катализа РАН. Способ получения гранулированного без связующего цеолита NaY. Патент РФ №2540086. МПК C01B 39/24; B01J 29/08. Заявл. 06.08.2013; опубл. 27.01.2015. 10 с.
15. Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Газпром нефтехим Салават». Способ получения гранулированного без связующих веществ высокомолекулярного фожазита. Патент РФ №2557610. МПК C01B 39/24. Заявл. 08.04.2014; опубл. 27.07.2015. 9 с.
16. Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. [и др.]; заявитель и патентообладатель ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ. Патент РФ №2553876. МПК B01J29/08. заявл. 08.04.2014; опубл. 10.06.2015. 14 с.
17. Шавалеев Д. А., Павлов М. Л., Басимова Р. А. [и др.]; патентообладатель ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез». Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты. Патент РФ №2568219. МПК C01B 39/24. Заявл. 08.04.2014; опубл. 10.11.2015. 11 с.
18. Павлов М. Л., Басимова Р. А., Шавалеев Д. А., Павлова И. Н., Травкина О. С., Алехина И. Е. // Синтез и исследование катализаторов жидкофазного алкилирования бензола этиленом на основе цеолита Y без связующих // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. №2. С. 360–366.
19. Павлов М. Л., Басимова Р. А., Каримов Р. А., Павлова И. Н., Алехина И. Е. Биоцеолитный катализатор для процесса гидропарафинизации углеводородных фракций // Вестник Башкирского университета. 2019. Т. 24. №4. С. 814–817.
20. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия. Л.: Химия. 1988. 175 с.
21. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.

Поступила в редакцию 09.02.2020 г.

После доработки – 27.02.2020 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.15

SYNTHESIS OF GRANULATED NaY ZEOLITE WITH HIGH DEGREE OF CRYSTALLINITY

© D. A. Shavaleev¹, M. L. Pavlov^{2*}, R. A. Basimova², O. S. Travkina^{3,4},
I. N. Pavlova^{3,4}, L. F. Gabduramanova⁴, I. E. Alekhina⁵

¹SNH Group

8 Gagarin Street, 453261 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Scientific and Technical Center Gazprom Neftehim Salavat

30 Molodogvardeitsev Street, 453256 Salavat, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Institute of Petrochemistry and Catalysis of RAS

141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁴Ufa State Petroleum Technological University

1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

⁵Bashkir State University

32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: 28pml@snos.ru

A method was developed for the synthesis of granulated zeolite NaY with high degree of crystallinity, developed porous structure, mechanical strength of 2.5–2.9 kg/mm², and having an adsorption capacity comparable to the adsorption capacity of a powdery zeolite of the same structural type. The method is based on hydrothermal crystallization of granules obtained by mixing powdered zeolite NaY, kaolin, and fumed silica (silica gel or aerosil) from reaction mixtures of the following composition: (2.2–2.6)Na₂O·Al₂O₃·(6.5–7.5)SiO₂·(155–165)H₂O at a temperature of 98–100 °C for 48 hours. The crystallization stage was preceded by the stage of preliminary exposure of the granules at a temperature of 25–30 °C for 12–24 hours. The composition of the initial granules should strictly correspond to the intervals: NaY zeolite 55–70% by mass, kaolin 23–40% by mass, fumed silica (silica gel or aerosil) 3–7% by mass. It was found that going beyond the established intervals of both the composition of the initial granules and the reaction mixture leads to a decrease in performance and, accordingly, the quality of the product. It was revealed that the nature of the silicon-containing raw materials used in the formation of the initial granules does not affect the adsorption and strength characteristics of crystallization products.

Keywords: zeolite NaY, crystallization, high degree of crystallinity, adsorption capacity, mechanical strength.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
2. Degnan T. F. Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. Vol. 170. Pp. 54–65.
3. Martínez C., Corma A. Chemistry Reviews. 2011. Vol. 255. Pp. 1558–1580.
4. Vermeiren W., Gilson J.-P. Top Catal. 2009. Vol. 52. Pp. 1131–1161.
5. Basimova R. A., Pavlov M. L., Gerzeliev I. M. [i dr.]; zayaviteli i patentoobladateli: INKhS RAN, OOO «NTTs Salavatnefteorgsintez». Katalizator, sposob ego polucheniya i sposob transalkilirovaniya benzola dietilbenzolami s ego ispol'zovaniem. Patent RF No. 2478429. MPK Pp. 7C6/12. zayavl. 08.04.2012; opubl. 10.04.2013.
6. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «Gazprom neftekhim Salavat». Spособ polucheniya katalizatora i sposob transalkilirovaniya benzola dietilbenzolami s ego ispol'zovaniem. Patent RF No. 2553256. MPK B01J 29/08, B01J 37/30, B01J35/10, Pp. 7C 6/12. Zayavl. 08.04.2014; opubl. 10.06.2015.
7. Basimova R. A., Pavlov M. L., Myachin S. I. [i dr.]. Alkilirovanie benzola etilenom i transalkilirovanie etilbenzolov na tseolitnykh katalizatorakh. Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt. 2008. No. 4–5. Pp. 94–96.
8. Shavaleeva N. N., Pavlov M. L., Basimova R. A., Ershtein A. S. Neftegazovoe delo. 2013. Vol. 11. No. 4. Pp. 158–164.
9. Ershtein A. S., Shavaleeva N. N., Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. Neftegazovoe delo. 2014. Vol. 12. No. 4. Pp. 90.
10. Agliullin M. R., Danilova I. G., Faizullin A. V. Microporous and Mesoporous Materials. 2016. Vol. 230. Pp. 118–127.

11. Muller K., Bein T. Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. Pp. 3689–3707.
12. Chal R., Gerardin C., Bulut M., Van Donk S. Chem. Cat. Chem. 2011. Vol. 3. Pp. 67–81.
13. Wan Y. and Zhao D. Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. Pp. 2821–2860.
14. Pavlov M. L., Travkina O. S., Kutepov B. I. [i dr.]; patentoobladatel' FGBU nauki Institut neftekhimii i kataliza RAN. Sposob polucheniya granulirovannogo bez svyazuyushchego tseolita NaY. Patent RF No. 2540086. MPK Pp. 1B 39/24; B01J 29/08. Zayavl. 06.08.2013; opubl. 27.01.2015.
15. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OAO «Gazprom neftekhim Salavat». Sposob polucheniya granulirovannogo bez svyazuyushchikh veshchestv vysokomodul'nogo fozhazita. Patent RF No. 2557610. MPK Pp. 1B 39/24. Zayavl. 08.04.2014; opubl. 27.07.2015.
16. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. [i dr.]; zayavitel' i patentoobladatel' OOO «NTTs Salavatnefteorgsintez». Sposob polucheniya vysokomodul'nogo fozhazita bez svyazuyushchikh veshchestv. Patent RF No. 2553876. MPK B01J29/08. zayavl. 08.04.2014; opub. 10.06.2015.
17. Shavaleev D. A., Pavlov M. L., Basimova R. A. [i dr.]; patentoobladatel' OOO «NTTs Salavatnefteorgsintez». Sposob polucheniya granulirovannogo bez svyazuyushchego tseolita tipa NaY vysokoi fazovoi chistoty. Patent RF No. 2568219. MPK Pp. 1B 39/24. Zayavl. 08.04.2014; opubl. 10.11.2015.
18. Pavlov M. L., Basimova R. A., Shavaleev D. A., Pavlova I. N., Travkina O. S., Alekhina I. E. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2019. Vol. 24. No. 2. Pp. 360–366.
19. Pavlov M. L., Basimova R. A., Karimov R. A., Pavlova I. N., Alekhina I. E. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2019. Vol. 24. No. 4. Pp. 814–817.
20. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. Porometriya [Porometry]. Leningrad: Khimiya. 1988.
21. Kel'tsev N. V. Osnovy adsorbtsionnoi tekhniki [The basics of adsorption technology]. Moscow: Khimiya. 1984.

Received 09.02.2020.

Revised 27.02.2020.