УДК 665.656.2; 665.753.4; 665.765
DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.10

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ СТАРЕНИЯ ИСХОДНОГО РЕАКЦИОННОГО ГЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ МОЛЕКУЛЯРНОГО СИТА МАРО-11

© М. Р. Аглиуллин^{1*}, А. Р. Забиров¹, И. Е. Алехина²,
Т. Р. Просочкина³, Б. И. Кутепов¹

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

³Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Email: maratradikovich@mail.ru

В работе исследовано влияние температуры старения исходного реакционного магнийалюмофосфатного геля следующего состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{MgO} \cdot 1.2\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ на результаты последующей кристаллизации в молекулярное сито МАРО-11. Показано, что при изменении температуры выдержки в интервале от 20 до 140 °С возможно формирование промежуточных магнийалюмофосфатов как с аморфной, так и со слоистой структурой. Установлено, что, изменяя структуру промежуточного магнийалюмофосфата, можно управлять морфологией МАРО-11.

Ключевые слова: цеолиты, магнийалюмофосфаты, молекулярное сито МАРО-11, микро-мезопористые материалы.

1. Введение

В 1982 г. сотрудники Union Carbide Wilson et al. [1] сообщили об открытии нового класса молекулярных сит на основе алюмофосфатов $\text{AlPO}_4\text{-}n$ (n – тип структуры). Кристаллическая структура указанных материалов построена из строго чередующихся тетраэдров AlO_4 и PO_4 , связанных через общие атомы кислорода. $\text{AlPO}_4\text{-}n$ характеризуются большим разнообразием структур как по размеру пор ($\text{AlPO}_4\text{-}18$ $3.8 \times 3.8 \text{ \AA}$, $\text{AlPO}_4\text{-}5$ $7.3 \times 7.3 \text{ \AA}$, VPI-5 $12.7 \times 12.7 \text{ \AA}$), так и по размерности каналов ($1\text{D-AlPO}_4\text{-}11$, $2\text{D-AlPO}_4\text{-}40$, $3\text{D-AlPO}_4\text{-}50$) [2]. Одной из особенностей алюмофосфатов является способность их атомов к изоморфному замещению атомами различных элементов [3]. Так, при замещении Al на Mg формируются молекулярные сита МАРО- n , характеризующиеся кислотными свойствами [4].

Среди большого разнообразия алюмофосфатов МАРО- n особый интерес вызывает молекулярное сито МАРО-11 (структурный тип AEL) из-за наличия одномерной канальной системы эллиптических пор размерами $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$, которые сопоставимы по размеру со многими промышленно важными органическими молекулами. Молекулярные сита МАРО-11 являются перспективными катализаторами для гидроизомеризации высших n -парафинов C_{7+} [5].

Следует отметить, что вопросы управления морфологией и характеристиками вторичной пористой структуры молекулярного сита МАРО-11 все еще остаются мало изученными. Решение подобных задач позволит перейти к созданию более эффективных каталитических систем на основе МАРО-11.

Одной из интересных особенностей, характерной для молекулярных сит $\text{AlPO}_4\text{-}n$, является фор-

мирование промежуточных фаз при их кристаллизации. Так, при кристаллизации $\text{AlPO}_4\text{-}18$, нагревание исходного геля при 150 °С в течение 1 ч приводит к формированию аморфного алюмофосфата, который затем превращается в $\text{AlPO}_4\text{-}5$, конечным продуктом является молекулярное сито $\text{AlPO}_4\text{-}18$ [6]. Показано [7], что алюмофосфатные молекулярные сита $\text{AlPO}_4\text{-}5$, $\text{AlPO}_4\text{-}22$, $\text{AlPO}_4\text{-}16$ и SAPO-35 можно получить через промежуточный алюмофосфат со слоистой структурой, изменяя в реакционной системе содержание темплата (гексаметиленмин).

Ранее нами было обнаружено [8], что увеличение температуры выдержки исходного реакционного алюмофосфатного геля с 20 до 140 °С позволяет формировать промежуточные алюмофосфаты с аморфной или слоистой структурой, изменение которой приводит к синтезу кристаллов $\text{AlPO}_4\text{-}11$ с различной морфологией и характеристиками вторичной пористой структуры. Предложен механизм формирования $\text{AlPO}_4\text{-}11$ в зависимости от природы промежуточных фаз.

В представленной работе приведены результаты изучения влияния температуры старения исходного магнийалюмофосфатного геля на характеристики формирующихся промежуточных фаз, а также влияния последних на морфологию кристаллов молекулярного сита МАРО-11.

2. Экспериментальная часть

2.1. Приготовление исходного магнийалюмофосфатного геля

Для кристаллизации молекулярного сита МАРО-11 использовали магнийалюмофосфатный гель следующего состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{MgO} \cdot 1.2\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. Для его приготовления в качестве источника алюминия, фосфора и магния

применяли изопропоксид Al (IPA, 98%, AcrosOrganics™), ортофосфорную кислоту (H_3PO_4 , 85%, FisherChemical) и гексагидрат нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 98%, AcrosOrganics™), а в качестве темплата – ди-н-пропиламин, (DPA 99%, ACROSOrganics™). Исходный магнийалюмофосфатный гель получали следующим образом: к 10.0 г ортофосфорной кислоты приливали 20.0 г дистиллированной воды, затем добавляли 5.3 г ди-н-пропиламина при интенсивном перемешивании и 1.1 г $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, после чего порционно добавляли 17.3 изопропоксида алюминия. Полученную реакционную массу интенсивно перемешивали при 25 °C в течение 1 ч до получения однородного вязкого геля. Магнийалюмофосфатный гель, полученный указанным способом, обозначен как Gel-iAl.

2.2. Приготовление промежуточных магнийалюмофосфатных фаз

Промежуточные магнийалюмофосфаты готовили выдержкой исходного геля Gel-iAl при 90 °C и 140 °C в течение 24 ч. Магнийалюмофосфаты, сформированные при 90 °C и 140 °C, обозначены как Int.Phase-90 и Int.Phase-140 соответственно.

2.3. Синтез MAPO-11

Кристаллические алюмофосфаты MAPO-11 готовили гидротермальным синтезом при 180 °C в течение 12 ч из исходного геля и промежуточных магнийалюмофосфатных фаз Int.Phase-90 и Int.Phase-140. Предварительными экспериментами показано, что при продолжительности кристаллизации более 12 ч формируется фаза кристобалита. Образцы MAPO-11, полученные из исходного геля Gel-iAl и фаз Int.Phase-90, Int.Phase-140, обозначены как MAPO-11(25), MAPO-11(90) и MAPO-11(140) соответственно.

2.4. Методы анализа материалов

Химический состав полученных магнийалюмофосфатов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на EDX 7000P фирмы “Shimadzu”.

Рентгенофазовый анализ (РФА) высушенных гелей, промежуточных магнийалюмофосфатов и

непрокаленных образцов MAPO-11 проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в $CuK\alpha$ излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 3 до 40° с шагом 1 град/мин. Обработку рентгенограмм проводили в программах TOPAS и Eva с привлечением базы данных PDF2.

Спектры КР получены на Фурье-спектрометре FT-Raman NXR 9650 в области 70–3800 cm^{-1} с разрешением 2 cm^{-1} . В качестве источника возбуждения использовался лазер Nd:YVO₄ с длиной волны 1064 нм и мощностью до 1.5 Вт. Обработка Фурье-спектров проводилась с помощью программного комплекса OMNIC.

Морфологию и размер кристаллов MAPO-11 изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены рентгенограммы для исходного магнийалюмофосфатного геля, продуктов его старения и последующей кристаллизации. Видно, что исходный гель является полностью аморфным материалом, в то время как образец (Int.Phase-90), приготовленный при 90 °C, представляет собой материал со слоистой структурой. Ранее в работе [9] была получена аналогичная промежуточная фаза и показано, что она является упорядоченной только вдоль направления плоскости a-b и представляет собой тонкие пластины, связанные слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Образец (Int.Phase-140), подвергнутый старению при 140 °C, переставляет собой смесь фаз аморфного магнийалюмофосфата, слоистого материала и фазы MAPO-11. Кристаллизация исходного геля и продуктов его старения, не зависимо от их фазового состава, позволяет получить MAPO-11 высокой фазовой чистоты и степени кристалличности.

Таблица 1

Химический и фазовый состав исходного магнийалюмофосфатного геля, промежуточных фаз и продуктов кристаллизации на их основе

Образец	Химический состав $Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot MgO$	Фазовый состав	Степень кристалличности, %
Gel-iAl	1.000•0.990•0.098	MAPO	-
Int.Phase-90	1.000•0.990•0.094	Lay.MAPO + MAPO	-
Int.Phase-140	1.000•0.990•0.095	Lay.MAPO + MAPO + MAPO-11	-
MAPO-11(25)	1.000•0.990•0.072	MAPO-11	93
MAPO-11(90)	1.000•0.990•0.076	MAPO-11	94
MAPO-11(140)	1.000•0.990•0.069	MAPO-11	92

Условные обозначения: MAPO – аморфный магнийалюмофосфат.

Lay.MAPO – промежуточный магнийалюмофосфат со слоистой структурой.

Рис. 1. Рентгенограммы исходного магнийалюмофосфатного геля, промежуточных фаз и продуктов кристаллизации на их основе: (а) – образец Gel-iAl; (б) – образец Int.Phase-90; (в) – образец Int.Phase-140; (г) – образец MAPO-11(25); (д) – образец MAPO-11(90); (е) – образец MAPO-11(140).

Известно [10–11], что кислотные свойства MAPO-11 сильно зависят от содержания магния в кристаллической решетке. В табл. 1 приведены химические составы исходного магнийалюмофосфатного геля, продуктов его старения и продуктов кристаллизации. Видно, что в исходном геле и продуктах его старения содержание магния выше, чем в образцах MAPO-11. Полученные результаты объясняются тем, что не весь магний внедряется в алюмофосфатную решетку, и часть его остается после кристаллизации в маточном растворе.

Известно, что спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) является очень чувствительной к кольцевым системам, существующим в каркасах молекулярных сит [12–13]. С целью получения дополнительной информации о структуре промежуточных фаз были получены КР-спектры в области от 100 до 500 см^{-1} . На рис. 2 приведены полученные результаты. Видно, что в спектре исходного геля (образец Gel-iAl) присутствует слабая полоса при 314 см^{-1} , которая может быть связана с колебаниями 6-тичленных колец, и широкая полоса в области от 380 до 450 см^{-1} , связанная с колебаниями в 4-членных кольцах. По-видимому, уже на начальной стадии приготовления магнийалюмофосфатного геля в нем могут формироваться будущие фрагмен-

ты структуры $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Для образца Int.Phase-90, кроме полос при 314 см^{-1} и 380–450 см^{-1} , наблюдается полоса при 262 см^{-1} , которую авторы [13] относят к «дыханию пор» в 10-тичленных кольцах в каналах $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Полоса при 262 см^{-1} также наблюдается и в MAPO-11 высокой степени кристалличности. Наличие этой полосы позволяет предположить, что образец промежуточной фазы Int.Phase-90 очень близок по структуре к MAPO-11. Такое предположение хорошо согласуется с результатами работы [9].

Известно, что для молекулярных сит морфология и дисперсность кристаллов являются одними из ключевых параметров, влияющих на их каталитические и адсорбционные свойства [14]. На рис. 3 приведены снимки СЭМ для образцов MAPO-11, кристаллизованных из исходного геля, и различных промежуточных фаз. Видно, что молекулярное сито MAPO-11(25) представляет собой псевдосферические агрегаты размером ~ 5 мкм, состоящие из нанокристаллов кубической формы размером от 200 до 300 нм. Кристаллы образца MAPO-11(90) представляют собой сростки вытянутых призм размером от 1 до 3 мкм. В то же время кристаллы образца MAPO-11(140) уже представляют собой сростки тонких пластин размером от 1 до 2 мкм.

Рис. 2. Рамановские спектры исходного геля и продуктов его старения: (а) – образец MAPO-11(25); (б) образец MAPO-11(90); (в) – образец MAPO-11(140).

Рис. 3. Снимки СЭМ молекулярных сит MAPO-11, полученных из магнийалюмофосфатных гелей, подвергнутых старению: (а) – образец Gel-iAl; (б) – образец Int.Phase-90; (в) – образец Int.Phase-140.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что подвергая старению исходный магнийалюмофосфатный гель с формированием промежуточных фаз можно направленно управлять морфологией молекулярного сита MAPO-11.

Заключение

В работе исследовано влияние температуры стадии старения исходного реакционного магнийалюмофосфатного геля на его последующую кристаллизацию в молекулярное сито MAPO-11. Показано, что на стадии приготовления исходного магнийалюмофосфатного геля состава: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{MgO} \cdot 1.2\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ с использованием изопропоксида алюминия, фосфорной кислоты и ди-н-пропиламина формируется аморфный магнийалюмофосфат, в котором преобладают химические связи типа $\text{Al}-\text{O}-\text{P}$ и содержатся 4-х- и 6-тичленные кольца.

Обнаружено, что выдержка исходного магнийалюмофосфатного геля при 90 °С приводит к формированию промежуточной фазы со слоистой структурой, построенной из тонких пластин, которые упорядочены только вдоль направления их плоскости. Показано, что этот промежуточный магнийалюмофосфат содержит 10-тичленные кольца и характеризуется структурой, очень близкой к $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Выдержка геля при 140 °С приводит к формированию смеси фаз, состоящих из аморфного магнийалюмофосфата, промежуточной фазы со слоистой структурой и молекулярного сита MAPO-11.

Установлено, что кристаллизация исходного аморфного магнийалюмофосфатного геля приводит к формированию MAPO-11 с морфологией кристаллов в виде псевдосферических агрегатов размером ~ 5–10 мкм, состоящих из нанокристаллов кубической формы размером от 200 до 300 нм. Кристаллизация промежуточного алюмофосфата со слоистой структурой приводит к формированию кристаллов MAPO-11 в виде сростков вытянутых призм размером от 1 до 3 мкм. Кристаллизация геля, выдержанного при 140 °С и состоящего из смеси аморфного магнийалюмофосфата со слоистой структурой, а также молекулярного сита MAPO-11, позволяет получить MAPO-11 с мор-

фологией кристаллов в виде сростков тонких пластин размером от 1 до 2 мкм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290006-2) а также при финансовой поддержке Стипендии президента РФ молодым ученым и аспирантам (СП-3341.2021.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M. Aluminophosphate Molecular Sieves: A New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids // Journal of the American Chemical Society. 1982. Vol. 104. Pp. 1146–1147.
2. Baerlocher C., Meier W. M., Olson D. H. Atlas of Zeolite Framework Types / Elsevier. Amsterdam. Sixth revised edition, 2007.
3. Flanigen E. M., Lok B. M., Patton R. L., Wilson S. T. Aluminophosphate Molecular Sieves and the Periodic Table // Pure Appl. Chem. 1988. Vol. 58. Pp. 1351–1358.
4. Fernande R., Giotto M. V., Pastore H. O., Cardoso D. Synthesis and characterization of MAPO-11 molecular sieves // Microporous and Mesoporous Materials. 2002. Vol. 53. Pp. 135–144.
5. Hartmann M., Elangovan S. P. Catalysis with Microporous Aluminophosphates and Silicoaluminophosphates Containing Transition Metals // Adv. Nanoporous Mater. 2010. Part 1, P. 237.
6. Huang Y., Demko B. A., Kirby C. W. Investigation of the Evolution of Intermediate Phases of $\text{AlPO}_4\text{-18}$ Molecular Sieve Synthesis // Chemistry of Materials. 2003. Vol. 15. No. 12. Pp. 2437–2444.
7. Venkatathri N., Hegde S. G., Ramaswamy V., Sivasanker S. Isolation and characterization of a novel lamellar-type aluminophosphate, $\text{AlPO}_4\text{-L}$, a common precursor for AlPO_4 molecular sieves // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. No. 23. Pp. 277–285.
8. Agliullin M. R., Kutepov B. I. Intermediate Aluminophosphates as a Tool of Control over the Morphology and Secondary Porous Structure of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ // Pet. Chem. 2021. No. 61. Pp. 825–835. URL: <https://doi.org/10.1134/S0965544121080016>
9. Chen B., Huang Y. Examining the Self-Assembly of Microporous Material $\text{AlPO}_4\text{-11}$ by Dry-Gel Conversion // J. Phys. Chem. 2007. Vol. 111. Pp. 15236–15243.
10. Deepak Bansil Akolekar. Acidity and catalytic properties of $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SAPO-11 , MAPO-11 , NiAPO-11 , MnAPO-11 and MnAPSO-11 molecular sieves // Journal of Molecular Catalysis / A: Chemical. 1995. Vol. 104. Pp. 95–102.
11. Benjing Xu, Ling Qian, Xinmei Liu, Chunmin Song, Zifeng Yan. Synthesis and Characterization of Magnesium Substituted Aluminophosphate Molecular Sieves with AEL Structure // Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. Vol. 13. Pp. 231–237.
12. Yi Yu, Guang Xiong, Can Li, Feng-Shou Xiao. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy // Microporous and Mesoporous Materials. 2001. Vol. 46. Issue 1. Pp. 23–34.
13. Holmes A. J., Kirkby S. J., Ozin G. A., Young D. Raman Spectra of the Unidimensional Aluminophosphate Molecular Sieves $\text{AlPO}_4\text{-11}$, $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{AlPO}_4\text{-8}$, and VPI-5 // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. Pp. 4677–4682.
14. Cejka J., Corma A. and Zones S., Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. Wiley-VCH/Weinheim. 2010. Vol. 2. 882 p.

Поступила в редакцию 19.09.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.10

INFLUENCE OF AGING STAGE OF INITIAL REACTIVE GEL ON THE MORPHOLOGY OF MAPO-11 MOLECULAR SIEVE

© M. R. Agliullin^{1*}, A. R. Zabirov¹, I. E. Alekhina²,
T. R. Prosochkina³, B. I. Kutepov¹

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Ufa State Petroleum Technological University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Email: maratradikovich@mail.ru

The authors of the work studied the effect of the aging temperature of the initial reaction magnesium-aluminum phosphate gel of the following composition: $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.0\text{MgO} \cdot 1.2\text{DPA} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ on the results of subsequent crystallization into the MAPO-11 molecular sieve. It was shown that at the stage of preparation of the initial magnesium aluminum phosphate gel using aluminum isopropoxide, phosphoric acid, and di-n-propylamine, amorphous magnesium aluminum phosphate is formed in which chemical bonds of the Al–O–P type predominate and contain 4- and 6-membered rings. It was found that exposure of the initial magnesium aluminum phosphate gel at 90 °C leads to the formation of an intermediate phase with a layered structure built of thin plates, which are ordered only along the direction of their plane. Exposure of the gel at 140 °C leads to the formation of a mixture of phases consisting of amorphous magnesium aluminum phosphate, an intermediate phase with a layered structure, and a MAPO-11 molecular sieve. It was found that crystallization of the initial amorphous magnesium aluminum phosphate gel leads to the formation of MAPO-11 with crystal morphology in the form of pseudospherical aggregates ~ 5–10 μm in size, consisting of cubic nanocrystals with a size of 200–300 nm. Crystallization of an intermediate aluminophosphate with a layered structure leads to the formation of MAPO-11 crystals in the form of intergrowths of elongated prisms with a size of 1–3 μm. Crystallization of a gel kept at 140 °C and consisting of a mixture of amorphous magnesium aluminum phosphate with a layered structure, as well as a MAPO-11 molecular sieve, makes it possible to obtain MAPO-11 with crystal morphology in the form of intergrowths of thin plates ranging in size from 1 to 2 μm.

Keywords: zeolites, magnesium aluminum phosphates, molecular sieve MAPO-11, micro-mesoporous materials.

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

REFERENCES

1. Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., Cannan T. R., Flanigen E. M. *Journal of the American Chemical Society*. 1982. Vol. 104. Pp. 1146–1147.
2. Baerlocher C., Meier W. M., Olson D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types* / Elsevier. Amsterdam. Sixth revised edition, 2007.
3. Flanigen E. M., Lok B. M., Patton R. L., Wilson S. T. *Pure Appl. Chem.* 1988. Vol. 58. Pp. 1351–1358.
4. Fernande R., Giotto M. V., Pastore H. O., Cardoso D. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002. Vol. 53. Pp. 135–144.
5. Hartmann M., Elangovan S. P. *Adv. Nanoporous Mater.* 2010. Part 1, Pp. 237.
6. Huang Y., Demko B. A., Kirby C. W. *Chemistry of Materials*. 2003. Vol. 15. No. 12. Pp. 2437–2444.
7. Venkatathri N., Hegde S. G., Ramaswamy V., Sivasanker S. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. No. 23. Pp. 277–285.
8. Agliullin M. R., Kutepov B. I. *Pet. Chem.* 2021. No. 61. Pp. 825–835. URL: <https://doi.org/10.1134/S0965544121080016>
9. Chen B., Huang Y. J. *Phys. Chem.* 2007. Vol. 111. Pp. 15236–15243.
10. Deepak Bansilal Akolekar. Acidity and catalytic properties of AlPO₄-11, SAPO-11, MAPO-11, NiAPO-11, MnAPO-11 and MnAP-SO-11 molecular sieves. *Journal of Molecular Catalysis / A: Chemical*. 1995. Vol. 104. Pp. 95–102.
11. Benjing Xu, Ling Qian, Xinmei Liu, Chunmin Song, Zifeng Yan. Synthesis and Characterization of Magnesium Substituted Aluminophosphate Molecular Sieves with AEL Structure. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2004. Vol. 13. Pp. 231–237.

-
12. Yi Yu, Guang Xiong, Can Li, Feng-Shou Xiao. Characterization of aluminosilicate zeolites by UV Raman spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2001. Vol. 46. Issue 1. Pp. 23–34.
 13. Holmes A. J., Kirkby S. J., Ozin G. A., Young D. J. *Phys. Chem.* 1994. Vol. 98. Pp. 4677–4682.
 14. Cejka J., Corma A. and Zones S. *Weinheim*. 2010. Vol. 2.

Received 19.09.2021.