

## СИНТЕЗ УЛЬТРАСТАБИЛЬНОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО, БЕЗ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ЦЕОЛИТА ТИПА Y, И НА ЕГО ОСНОВЕ КАТАЛИЗАТОРА ТРАНСАЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ДИЭТИЛБЕНЗОЛАМИ

SYNTHESIS ISOFULTRASTABLE GRANULAR ZEOLITE WITHOUT BINDERS AND OF CATALYST ON ITS BASE FOR TRANSALKYLATION OF BENZENE USING DI-ETHYL BENZENE

Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С.,  
Павлов М.Л., Басимова Р.А.  
ФГБОУ ВПО «Уфимский  
государственный нефтяной  
технический университет»,  
г. Уфа, Российская Федерация  
ООО «Научно-технический центр  
Салаватнефтеоргсинтез»,  
г. Салават, Российская Федерация

N.N. Shavaleeva, A.S. Erstein,  
M.L. Pavlov, R.A. Basimova  
FSBEI of HPE Ufa State Petroleum  
Technological University,  
Ufa, the Russian Federation  
LLC Nauchno-tekhnichesky Centr  
Salavatnefteorgsintez,  
Salavat, the Russian Federation

В промышленности алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование бензола диэтилбензолами (ДЭБ) в середине прошлого века проводили с использованием в качестве катализатора серной кислоты, ортофосфорной кислоты на кизельгуре, соединения на основе фторида бора. Но процесс в присутствии этих катализаторов обладал существенными недостатками – высокой коррозионной активностью реакционной смеси, нерегенерируемостью катализаторов, отрицательным влиянием на экологию окружающей среды

Разработаны способы синтеза высокодекатонированных гранулированных без связующих веществ цеолитов типа Y с модулем (молярным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) от 7,6 до 45,0 и на их основе катализатор для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами. Катализатор состоит из 100мас.% цеолита с модулем от 8,0 до 19,5 в кислотной  $\text{H}^+$  - форме, содержит  $\text{Na}_2\text{O}$  от 0,5 до 0,1мас.% (степень замещения ионов  $\text{Na}^+$  от 0,95 до 0,99) и обеспечивает высокую конверсию диэтилбензолов (82,5-83,0%) и выход целевого продукта - этилбензола (21,0-21,5мас.%).

In the middle of the twentieth century benzene alkylation with ethylene and benzene transalkylation with diethylbenzenes were operated in the presence of sulphuric acid, orthophosphoric acid-kieselgur and boron fluoride compounds as catalysts. But the process in the presence of these catalysts had essential faults, i.e. the high corrosiveness of the reaction mixtures, catalyst disability to regenerate, adverse environmental effect.

Methods for synthesis of highly decationated granular zeolites Y without binders with modulus (with molecular ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 7,6 – 45,0 and zeolite catalyst for benzene transalkylation with diethylbenzenes were developed. The catalyst consists of 100% mass zeolite with modulus 8,0 – 19,5 in acid  $\text{H}^+$  form, contains  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5 - 0,1 % wt (degree of  $\text{Na}^+$  ion substitution is 0,95-0,99), and it provides high conversion of diethylbenzene (82,5-83,0%) and yield of the desired product (21,0-21,5 % wt).

**Ключевые слова:** ультрастабильный, гранулированный цеолит без связующих веществ, модуль цеолита, ионный обмен.

**Key words:** ultra-stable, granulated zeolite without binders, module of zeolite, ion exchange.

### Введение

Основная часть химических процессов осуществляется в присутствии катализаторов. Особое место среди них принадлежит синтетическим кристаллическим алюмосиликатам - цеолитам, обладающим рядом ценных специфических свойств. Цеолитсодержащие катализаторы проявляют высокую активность, селективность и стабильность в процессах изомеризации, каталитического крекинга, гидрокрекинга, алкилирования и трансалкилирования ароматических углеводородов [1].

Наиболее широко в катализе используется цеолит типа Y. В связи с этим большое внимание уделяется способам его модифицирования (ультрастабилизации), позволяющим получать цеолит одного струк-

турного типа, но с различным химическим составом и свойствами. Ультрастабилизация кристаллической решетки цеолита достигается путем dealюминирования. Ультрастабильные цеолиты отличаются более высокой активностью в реакциях превращения углеводородов и повышенной термопаровой стабильностью [2].

В промышленности алкилирование бензола этиленом и трансалкилирование бензола диэтилбензолами (ДЭБ) в середине прошлого века проводили с использованием в качестве катализатора серной кислоты, ортофосфорной кислоты на кизельгуре, соединения на основе фторида бора. Но процесс в присутствии этих катализаторов обладал существенными недостатками – высокой коррозионной активностью реакционной смеси, нерегенерируемостью катализаторов, отрицательным влиянием на экологию окружающей среды [3]. В дальнейшем при получении этилбензола в качестве катализатора применялся, главным образом, хлорид алюминия. К основным недостаткам этого процесса следует

отнести жесткие требования к качеству сырья, относительно небольшое время пробега катализатора и его нерегенерируемость [4]. Недостатки этих катализаторов вызвали интенсивный поиск новых каталитических систем. Результаты работ группы советских ученых под руководством Х.М. Миначева показали, что процесс алкилирования можно проводить на цеолитных катализаторах. Первый процесс алкилирования на цеолитсодержащем катализаторе был внедрен в 1980 г. компанией «Mobil-Badger». Алкилирование на цеолитах проводится при более низких температурах, что дает возможность избежать многие побочные реакции. Цеолиты отличаются большей активностью, чем аморфные катализаторы, однако значительно уступают по активности неорганическим кислотам [5]. Таким образом, с началом применения гетерогенных катализаторов в процессах алкилирования и трансалкилирования ароматических углеводородов, появилась необходимость улучшения их каталитических свойств.

Целью данных исследований является разработка способа получения ультрастабильного гранулированного без связующих веществ цеолита типа Y, обладающего высокими: модулем, степенью кристаллическости, адсорбционными и прочностными характеристиками, а также низким содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  и на его основе катализатора для процесса трансалкилирования бензола ДЭБ.

На сегодняшний день наиболее распространенными методами ультрастабилизации (повышение модуля) цеолитов являются:

- термическое и гидротермальное воздействие;
- химическое воздействие;
- комбинированное гидротермальное и химическое модифицирование [6].

В промышленности деалюминирование (повышение модуля) кристаллической решетки высокодисперсных цеолитов типа Y, обычно проводят путем термопаровой обработки (ТПО) в среде 100% водяного пара. При этом происходит гидролиз тетраэдрического алюминия и его выход из решетки цеолита (рисунок 1)[7,8].

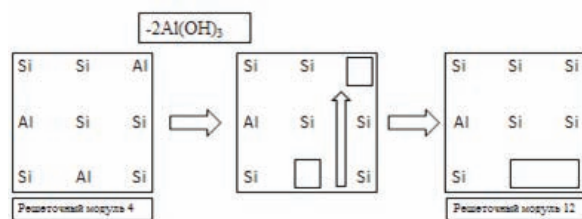
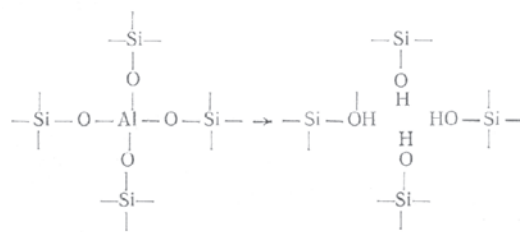


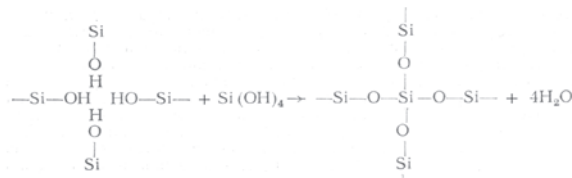
Рисунок 1. Блок-схема процесса деалюминирования цеолита

Процесс деалюминирования происходит в две стадии:

- 1) гидролиз тетраэдрического алюминия, расположенного в решетке цеолита:



- 2) «залечивание» вакансий, образовавшихся в результате выхода алюминия, кремнием, мигрирующим в виде  $\text{Si}(\text{OH})_4$  из разрушенных участков кристалла:



Алюминий, вышедший из решетки, присутствует в цеолите в виде нерешеточных соединений, которые могут располагаться в пределах существующих микропор или образовывать отложения на внешней поверхности кристаллов цеолита [9-11]. При деалюминировании происходит увеличение решеточного отношения Si/Al и уменьшение параметра элементарной ячейки, поскольку связь Si-O короче связи Al-O. В свою очередь, сокращение среднего межатома расстояния способствует повышению стабильности кристаллической решетки цеолита [12]. Помимо нерешеточного алюминия формируется рентгеноаморфный алюмосиликат и силикагель в виде нерешеточных видов кремния [13,14]. Процесс деалюминирования (ультрастабилизации) сопровождается частичной аморфизацией кристаллического каркаса и формированием вторичной пористой структуры с радиусом пор 10-20 Å [15].

Разрушение цеолита типа Y в результате ТПО при температуре 800°C объясняется тем, что при этом эффективная концентрация воды на поверхности цеолита слишком низкая, чтобы образовывалось достаточное количество кремниевой кислоты. Следовательно, происходит быстрое термическое разрушение кристаллической решетки цеолита, а действие воды недостаточно для образования кремниевой кислоты и ее миграции для «залечивания» дефектов решетки [16-19].

Таким образом, очевидно, что при получении ультрастабильного цеолита главным является соблюдение условий термопаровой обработки – подача балансового количества воды, в виде 100% пара, в строгом температурном диапазоне. Предварительными экспериментами был установлен этот диапазон ТПО 540-600°C.

При разработке катализатора на основе ультрастабильного гранулированного без связующих веществ цеолита типа USY-BC для процесса трансалкилирования бензола ДЭБ было важным опреде-

лить, насколько «глубоко» необходимо проводить dealюминирование исходного цеолита NaY-BC.

### Объекты и методы исследований

Объектом исследований является ультрастабильный гранулированный без связующих веществ цеолит типа Y и катализатор, полученный на его основе, для процесса трансалкилирования бензола ДЭБ.

Исходным сырьем для получения цеолитов и катализаторов служил гранулированный без связующих веществ цеолит NaY-BC с модулем 6,3. Цеолит синтезирован путем смешения каолина с порошкообразным цеолитом NaY и поливиниловым спиртом, увлажнения смеси до получения однородной массы, формования, термоактивации, гидротермальной кристаллизации, отмывки и сушки гранул.

Фазовый состав и параметр элементарной ячейки цеолита определяли рентгенофазовым (РФА) анализом на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800. Рентгенограммы идентифицировали по известным дифракционным данным. Решеточный модуль цеолитов (M) вычисляли по уравнению Брека-Фланиген, исходя из рассчитанных параметров элементарной ячейки:

$$M = \frac{192 - n_{Al}}{n_{Al}} \times 2;$$

$$n_{Al} = 115,2 \times (a_x - 24,191).$$

где:  $a_x$  – параметр ячейки, Å.

Содержание оксида натрия определяли путем его перевода в раствор плавиковой кислотой и далее методом пламенной фотометрии на приборе «PLARHO-4».

Степень замещения (K) ионов  $Na^+$  на  $H^+$  в цеолитах (катализаторах) определяли по формуле:

$$K = \frac{C_{Na_2O}^0 - C_{Na_2O}^1}{C_{Na_2O}^0};$$

где:  $C_{Na_2O}^0$  – содержание оксида натрия в исходном цеолите, мас.%;

$C_{Na_2O}^1$  – содержание оксида натрия в катализаторе, мас.%;

Определение механической прочности на раздавливание проводили согласно [20].

Пористую структуру гранул исследовали методом ртутной порометрии на ртутном порометре «Porosimeter-2000» по измерению кривых вдавливания ртути. Пенетрацию ртути в поры диаметром от 80 до 20000 Å осуществляли при давлении от 0,1 до 200 МПа.

Ультрастабилизацию выполняли методом, сущность которого заключается в термopаровой обработке цеолита типа NaY-BC в токе 100 % водяного пара и последующей его ионнообменной обработке в растворе соли аммония.

Лабораторная установка для проведения термopаровой обработки цеолита состоит из трех блоков: подготовки перегретого (острого) пара; реакторного; рекуперации использованного пара.

Схема установки приведена на рисунке 2.

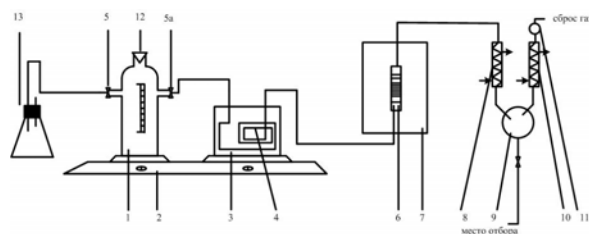


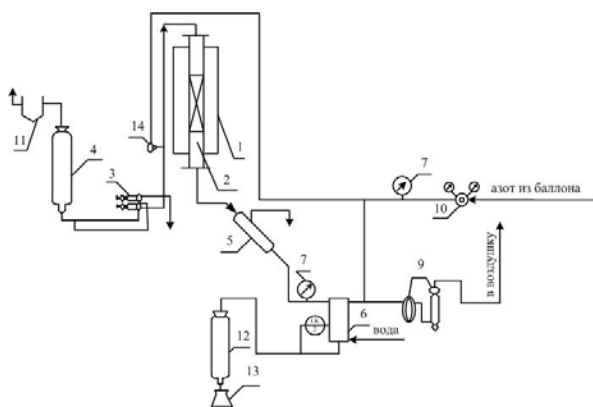
Рисунок 2. Схема лабораторной установки ультрастабилизации цеолита

1 – сосуд, 2 – электроплитка, 3 – песчаная баня, 4 – змеевик, 5, 5a – вентиль тонкой регулировки, 6 – реактор, 7 – трубчатая печь, 8, 10 – холодильник, 9 – приемник конденсата, 11 – каплеотбойник, 12 – клапан, 13 – колба-ловушка

Исходный образец цеолита подвергали ультрастабилизации в реакторе проточного типа в токе 100 % водяного пара, в течение 3 ч, при температуре 540°C.

Цеолит, прошедший термopаровую обработку, выгружали из реактора и подвергали ионному обмену в водном растворе соли аммония при температуре 60 °C в течении 1 ч. Соотношение масса гранул/объем раствора 1/8 г/см<sup>3</sup>. Концентрация соли аммония (в пересчете на  $NH_4^+$ ) 25 г/дм<sup>3</sup>. Таким образом, ионообменные обработки чередовали с ТПО, затем цеолит промывали дистиллированной водой. Обработанный цеолит (катализатор) высушивали.

Трансалкилирование бензола диэтилбензолами, с использованием полученных катализаторов, осуществляли в жидкой фазе в изотермическом режиме на установке проточного типа. В реактор загружали 30 см<sup>3</sup> катализатора, который предварительно измельчали для получения однородной фракции гранул размером 2,5-3мм. Пространство под и над слоем катализатора заполняли битым кварцем (насадкой) размером 2,5-3 мм. Высота загруженного слоя катализатора и насадки - 75-80 мм, внутренний диаметр реактора - 25 мм. На рисунке 3 приведена схема установки для проведения тестирования катализаторов.



**Рисунок 3.** Схема лабораторной тестовой установки катализаторов

1 – печь, 2 – реактор, 3 – дозировочный насос, 4 – бюретка для сырья, 5 – холодильник, 6 – мерник с измерителем уровня жидкости, 7 – манометр, 8 – капиллярный расходомер, 10 – редуктор, 11 – ловушка с активированным углем, 12 – пробоотборник, 13 – колба, 14 – мембранный клапан (редуктор) пульсации.

Перед началом испытаний проводили герметизацию системы. Включали обогрев печи и поднимали температуру в реакторе до 150-160°C со скоростью не более 20град./ч. При этой температуре катализатор высушивали в токе азота в течение 3-4 ч, затем температуру поднимали до 220°C и при этой температуре дополнительно выдерживали катализатор в течение 1 ч. Температуру реакции поддерживали автоматически. Устанавливали давление в реакторе 3,0 МПа и начинали подачу сырья с объемной скоростью 1ч-1. Продолжительность одного эксперимента 56 ч.

В качестве сырья использовали смесь бензола и диэтилбензолов в массовом соотношении 5:1. Бензол по ГОСТ 9572-93. Диэтилбензол по ТУ 2414-135-05766575-2007. Сырье, которое использовали для определения каталитических свойств катализаторов, содержит (мас. %): бензол - 84,6; Σ диэтилбензолов - 15,4.

Условия проведения испытаний катализаторов:

- температура, °С 220;
- давление, МПа 3,0;
- объемная скорость по сырью, ч-1 1,0;
- массовое соотношение, бензол/диэтилбензолы 5/1;
- продолжительность эксперимента, ч 56.

Состав сырья и продуктов реакции анализировали хроматографическим методом на приборе Кристаллюкс -4000М на капиллярной колонке длиной 60 м, обработанной ZB WAX в режиме программированного подъема температуры с использованием пламенно-ионизационного детектора. Идентификацию компонентов проводили сравнением времени их удерживания с эталонными индивидуальными веществами. Расчет хроматограмм выполняли методом «внутренней нормализации».

Выход этилбензола (мас.%) принимали из данных хроматограмм.

Активность катализатора оценивали по конверсии ДЭБ - степени превращения и выходу этилбензола (мас. %), в расчете на сырье (смесь бензола и ДЭБ).

Конверсию ДЭБ рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(C_{\text{ДЭБ}}^0 - C_{\text{ДЭБ}}^1) \times 100}{C_{\text{ДЭБ}}^0}$$

где:  $C_{\text{ДЭБ}}^1$  - массовая доля ДЭБ в катализате, мас. %;

$C_{\text{ДЭБ}}^0$  - массовая доля ДЭБ в сырье, мас. %.

### Результаты и их обсуждение

Для получения ультрастабильного цеолита USY-BC использовали гранулированный без связующих веществ цеолит NaY-BC обладающий:

- степенью кристалличности близкой к 100 %;
- модулем 6,3 моль/моль;
- механической прочностью 2,3 кг/мм<sup>2</sup>;
- статической адсорбционной емкостью по парам: воды 0,28 см<sup>3</sup>, бензола 0,30 см<sup>3</sup>/г.

Содержащий 11,5 мас. % Na<sub>2</sub>O.

Условия получения (количество обработок) и физико-химические свойства синтезированных цеолитов USY-BC приведены в таблице 1.

Установлено, что осуществляя от 2 до 7 ИО в водном растворе нитрата аммония и, чередуя их с термодаровыми обработками в среде 100 % водяного пара при температуре 540 °С в течение 3 ч, можно получать ультрастабильный гранулированный без связующих веществ цеолит типа Y с модулем от 7,6 до 45. При этом, содержание Na<sub>2</sub>O в цеолитах снижается от 1,02 до 0,06 мас. %. Углубление деалюминирования цеолита приводит к некоторому снижению его степени кристалличности. Если при проведении 2-4 ИО, соответственно с 1-3 ТПО степень кристалличности не изменяется и близка к 100 % (как у исходного цеолита NaY-BC), то в дальнейшем степень кристалличности снижается и после 7 ИО чередующихся с 6 ТПО составляет 80 мас. %. (модуль цеолита при этом 45,0). Проведение дальнейших обработок (таблица 1, пример 9) нежелательно, так как, несмотря на дальнейшее увеличение модуля и снижение содержания Na<sub>2</sub>O степень кристалличности цеолита USY-BC становится слишком низкой для того, чтобы использовать этот цеолит в катализе. С увеличением модуля цеолита, в виду нарастания его гидрофобных свойств, статическая адсорбционная емкость закономерно снижается с 0,24 до 0,03 см<sup>3</sup>/г (таблица 1, примеры 1-6, 9). При этом статическая адсорбционная емкость по парам бензола с увеличением модуля цеолита от 7,6 до 45,0 изменяется незначительно, что также свидетель-

**Таблица 1.** Условия получения и физико-химические свойства цеолитов USY-BC

Пример	Условия получения (количество обработок)	Степень кристалличности, мас. %	Модуль цеолита, SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , моль/моль	Содержание Na <sub>2</sub> O, мас. %	Механическая прочность, кг/мм <sup>2</sup>	Статическая адсорбционная емкость (T=25°C, P/P <sub>s</sub> =0,5), по парам, см <sup>3</sup> /г:	
						воды	бензола
1	1ТПО-2ИО	100	7,6	1,02	2,3	0,24	0,30
2	2ТПО-3ИО	100	10,7	0,40	2,3	0,19	0,30
3	3ТПО-4ИО	100	18,1	0,20	2,3	0,14	0,30
4	4ТПО-5ИО	94	22,1	0,14	2,1	0,12	0,28
5	5ТПО-6ИО	86	29,0	0,11	1,9	0,07	0,26
6	6ТПО-7ИО	80	45,0	0,06	1,7(часть гранул разрушилась)	0,05	0,24
7	2ТПО-3ИО	100	6,7	1,32	2,3	0,25	0,30
8	6ТПО-7ИО	56	52	0,05	Все гранулы разрушились	0,02	0,17
9	7ТПО-8ИО	60	50	0,05	Все гранулы разрушились	0,03	0,17

Примечание: ТПО-термопаровая обработка в среде 100 % водяного пара.  
ИО-обработка в водном растворе соли аммония.

ствует о сохранении им достаточно высокой степени кристалличности.

Снижение температуры ТПО до 400 °С не приводит к существенному увеличению модуля цеолита и его глубокому декатионированию (таблица 1, пример 7). Увеличение температуры ТПО до 700 °С (таблица 1, пример 8) вызывает увеличение модуля цеолита, но при этом существенно снижается его

степень кристалличности, что не позволяет достаточно эффективно использовать USY-BC в катализе.

В таблице 2 приведены физико-химические и каталитические свойства трех катализаторов, полученных из синтезированных цеолитов USY-BC. Для получения этих катализаторов исходный гранулированный без связующих веществ цеолит NaY-BC последовательно подвергали от двух до четырех стадиям двукратных ионообменных обработок, чередуя их с термообработками в среде 100 % водяного пара при температуре 540 °С в течение 3 ч. После последней стадии двукратной аммонийной обработки гранулы катализатора промывали, высушивали и прокальвали. Таким образом, после каждой стадии двукратной обработки раствором соли следует термопаровая обработка, а затем снова стадия двукратной обработки раствором соли аммония.

Как следует из данных приведенных в таблице 2, все три катализатора обладают степенью кристалличности близкой к 100 %, высокой механической прочностью, низким содержанием Na<sub>2</sub>O и развитой вторичной пористой структурой гранул.

Разработанные катализаторы обеспечивают высокий выход этилбензола (в расчете на пропущенное сырье) от 21 до 21,5 мас. %. При этом конверсия ДЭБ составляет от 82,5 до 83,0 %

### Выводы

В результате проведенных исследований, были разработаны способы синтеза ультрастабильных гранулированных без связующих веществ цеолитов USY-BC, обладающих:

- модулем от 7,6 до 45,0;
- степенью кристалличности от 80 до 100%;
- прочностью от 2,3 до 2,5 кг/мм<sup>2</sup>;
- содержанием Na<sub>2</sub>O от 1,02 до 0,06 мас. %.

**Таблица 2.** Физико-химические и каталитические свойства катализаторов USY-BC

Показатели	Катализаторы USY-BC		
	1	2	3
<b>Физико-химические свойства</b>			
Мольное отношение SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (по данным РФА)	8,0	11,5	19,5
Степень кристалличности, %	100	100	100
Механическая прочность на раздавливание, кг/мм <sup>2</sup>	2,3	2,3	2,3
Диаметр гранул, мм	3,2	1,0	1,6
Степень замещения ионов Na <sup>+</sup> на H <sup>+</sup>	0,95	0,98	0,99
Содержание Na <sub>2</sub> O, мас. %.	0,50	0,20	0,15
Средний диаметр пор (по данным ртутной порометрии), нм	196	202	198
Разделение размера транспортных пор, (%) по их диаметру:			
80-1000Å	13,11	11,63	14,54
более 1000 Å, в т.ч.	86,89	88,37	85,46
1000-2000Å	35,64	36,20	34,12
2000-20000Å	50,81	51,41	51,10
более 20000Å	0,44	0,76	0,24
<b>Каталитические свойства</b>			
Конверсия диэтилбензола, %	82,5	83,0	83,0
Выход этилбензола в расчете на пропущенное сырье, мас. %	21,0	21,5	21,5

Изучено влияние количества ионообменных обработок с промежуточными ТПО при различной температуре на модуль, степень кристалличности, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ , механическую прочность и статическую адсорбционную емкость по воде и бензолу цеолита USY-BC.

Разработан катализатор для процесса трансалкилирования бензола диэтилбензолами. Катализатор

состоит из 100 мас. % цеолита USY-BC с модулем от 8,0 до 19,5 в кислотной  $\text{H}^+$  форме, содержит от 0,1 до 0,5 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , (степень замещения ионов  $\text{Na}^+$  от 0,95 до 0,99) и обеспечивает высокую конверсию ДЭБ (82,5 – 83,0 %) и выход целевого продукта - этилбензола (21,0 – 21,5 мас. %).

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Blazek I. «Oil and gas», 1973. P. 41, 71.
- Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты: пат. 2412903 Рос. Федерация, МПК C01B 39/24. / Павлов М. Л. [и др.]. № 2009129757/05; заявл. 03.08.2009; опубл. 27.09.2011, Бюл. № 13. 5с.
- Колесников И. М., Бабин Е. П. Алкилирование бензола пропиленом в присутствии алюмосиликатных катализаторов. Киев: Вища Школа, 1980. 7 с.
- Рабо Д. И. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. М.: Мир, 1980. Т. 2. 388 с.
- Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Combining alkylation and trans alkylation for alkylaromatic production // Green Chemistry. 2004. Issue 6. PP. 274 - 279. DOI: 10.1039/B403277M.
- Патент 6974788 Соединенных Штатов Америки, МПК B01J 29/18. Zeolite Y alkylation catalysts/ T. V. Harris; Chevron Oronite Company LLC. №10/800047; заявл. 12.03.2004; опубл. 15.09.2005; 22с.
- Топчиева К.В., Тхоанг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: изд-во Московского университета, 1976. 167с.
- Lutza W., Toufara H., Heidemann D. Siliceous extra-framework species in dealuminated y zeolites generated by steaming. // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. V. 104, Issues 1-3. P. 171-178.
- Tonetto G.M., Ferreira M.L., Atias J.A., de Lasa H.I.. Effect of steaming treatment in the structure and reactivity of FCC catalysts. // AIChE Journal. 2006. V. 52. №. 2. P. 754 – 768.
- Klinowska J. Hydrothermal alumination of zeolites. // Studies in Surface Science and Catalysis. 1989. V. 52. P. 39-71.
- Liu D.-S., Bao S.-L., Xu O.-H.. Structural evolution of dealuminated Y zeolites during KOH solution treatment. // Zeolites. 1997. V. 18. Issues 2-3. P.162-170.
- Dessau R.M., Kerr G.T. Aluminum incorporation into high silica zeolites. // Zeolites. 1984. V. 4. P. 315-318.
- Патент 4427788 Soedinennyh Shtatov Ameriki, MPK C01B 39/24. Aktivnost' ceolitov/ Miale J.N., Chang C.D.; Mobil Oil; zayavl. 08.03.1982; opubl. 24.01.1984.5s [in russian].
- Oumia Y., Takahashib J., Takeshimab K., Sanoa T. Realumination of Y zeolite in ammonium salt solution. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. V. 170. Part I. P. 604-609.
- Pine L.A., Maher P.J., Wachter W.A. Prediction of cracking catalysts behavior by a zeolite UCS model. // J. of Catalysis. 1984. V. 85. P.466 – 476.
- Brek D. Ceolitovye molekulyarnye sita. M.: Mir, 1976. 788 с.
- Нефедов Б.К., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р. Катализаторы процессов углубленной переработки нефти. М.: Химия, 1992. 266 с.
- Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Российский химический журнал. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2007. Т. LI. №4. С. 23 – 28.
- Wouters Bart H. et al. Steaming of Zeolite Y: Formation of Transient Al Species. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 6. P.1135-1139.
- ОСТ 38.01134-77. Катализаторы и адсорбенты. 1978. С.5.
- Blazek I. «Oil and gas», 1973. P. 41, 71.
- Способ получения гранулированного без связующего цеолита типа NaY высокой фазовой чистоты: пат. 2412903 Рос. Федерация, МПК C01B 39/24. / Павлов М. Л. [и др.]. № 2009129757/05; заявл. 03.08.2009; опубл. 27.09.2011, Бюл. № 13. 5 с. [in russian].
- Kolesnikov I. M., Babin E. P. Alkilirovanie benzola propilenom v prisutstvii alyumosilikatnyh katalizatorov. Kiev: Visha Shkola, 1980. 7 s. [in russian].
- Rabo D. I. Himiya ceolitov i kataliz na ceolitah. M.: Mir, 1980. T. 2. 388 s. [in russian].
- Carlo Perego, Patrizia Ingallina. Combining alkylation and trans alkylation for alkylaromatic production // Green Chemistry. 2004. Issue 6. PP. 274 - 279. DOI: 10.1039/B403277M.
- Патент 4427788 Soedinennyh Shtatov Ameriki, MPK C01B 39/24. Aktivnost' ceolitov/ Miale J.N., Chang C.D.; Mobil Oil; zayavl. 08.03.1982; opubl. 24.01.1984.5s [in russian].
- Oumia Y., Takahashib J., Takeshimab K., Sanoa T. Realumination of Y zeolite in ammonium salt solution. // Studies in Surface Science and Catalysis. 2007. V. 170. Part I. P. 604-609.
- Pine L.A., Maher P.J., Wachter W.A. Prediction of cracking catalysts behavior by a zeolite UCS model. // J. of Catalysis. 1984. V. 85. P.466 – 476.
- Brek D. Ceolitovye molekulyarnye sita. M.: Mir, 1976. 788 с. [in russian].

## REFERENCES

17. Nefedov B.K., Radchenko E.D., Aliev R.R. Katalizatory processov uglublennoi pererabotki nefti. M.: Himiya, 1992. 266 s. [in russian].

18. Doronin V.P., Sorokina T.P. // Rossiiskii himicheskii zhurnal. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva). 2007. T. LI. №4. S. 23 - 28. [in russian].

19. Wouters Bart H. et al. Steaming of Zeolite Y: Formation of Transient Al Species. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 6. P.1135-1139.

20. OST 38.01134-77. Katalizatory i adsorbenty. 1978. S.5. [in russian].

*Шавалеева Н.Н., специалист ОАО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация.*

*N.N. Shavaleeva, Expert of OJSC Gazprom neftekhim Salavat, Salavat, the Russian Federation*

*Павлов М.Л., д-р хим. наук, проф., руководитель научной части ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация.*

*M.L. Pavlov, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Scientific Department of LLC Nauchno-tekhnicheskyy Centr Salavatnefteorgsintez, Salavat, the Russian Federation*

*Басимова Р.А., канд. хим. наук, начальник лаборатории нефтехимических процессов ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», г. Салават, Российская Федерация.*

*R.A. Basimova, Candidate of Chemical Sciences, Head of the Petrochemical Process Laboratory of LLC Nauchno-tekhnicheskyy Centr Salavatnefteorgsintez, Salavat, the Russian Federation*

*Эрштейн А.С., руководитель проектов нефтепереработки ОАО «Газпром нефтехим Салават», г. Салават, Российская Федерация.*

*A.S. Erstein, Head Manager for Petroleum Refining Projects, LLC Nauchno-tekhnicheskyy Centr Salavatnefteorgsintez, Salavat, the Russian Federation*

*e-mail baulinoa@mail.ru*