

И. Н. Павлова (к.х.н., доц.)^{1,2}, С. Р. Хафизова (к.х.н., доц.)¹, Р. Р. Талипова (к.х.н., доц.)¹

ИЗУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА NaY ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ HCl И NaOH

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра газохимии и моделирования химико-технологических процессов
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
лаборатория приготовления катализаторов
450075, г. Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

I. N. Pavlova^{1,2}, S. R. Khafizova¹, R. R. Talipova¹

STUDYING OF THE STABILITY OF GRANULAR ZEOLITE NaY WITH HIGH DEGREE OF CRYSTALLINITY WITH HIERARCHICAL POROUS STRUCTURE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF HCl AND NaOH

¹ Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: talipova.regina@inbox.ru

² Institute of Petrochemistry and Catalysis of Ufa Federal Research Center of RAS
141, Prospect Oktyabrya Str., 450075, Ufa, Russia; e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

Исследовано влияние обработок в водных растворах HCl и NaOH на химический и фазовый составы, характеристики пористой структуры и адсорбционные свойства гранулированного цеолита NaY высокой степени кристалличности с иерархической пористой структурой (NaY_{mmm}). Показано, что в процессе обработки материала растворами HCl наблюдается его декатионирование и деалюминирование, степень которых увеличивается при повышении концентрации кислоты с 0.1 до 2.0 М, а также продолжительности обработки с 0.5 до 3 ч, и сопровождается аморфизацией кристаллической решетки цеолита NaY_{mmm}. Обнаружено, что в процессе обработки растворами NaOH вышеупомянутого цеолита наблюдается десилилирование образцов, степень которого увеличивается при повышении концентрации щелочи с 0.1 до 2.0 М и продолжительности обработки с 0.5 до 3 ч, при этом аморфизации его кристаллической решетки не наблюдается.

Ключевые слова: адсорбция CO₂; деалюминирование; декатионирование; десилилирование; кислотная обработка; цеолит Y; щелочная обработка.

The effect of treatments in aqueous solutions of HCl and NaOH on the chemical and phase compositions, characteristics of the porous structure and adsorption properties of granular NaY zeolite with a high degree of crystallinity with a hierarchical porous structure (NaY_{mmm}) was studied. It was shown that during its treatment with HCl solutions, decationization and dealumination of the material are observed, the degree of which increases with increasing acid concentration from 0.1 to 2.0 M, as well as the duration of treatment from 0.5 to 3 hours and is accompanied by amorphization of the NaY_{mmm} zeolite crystal lattice. It was found that during treatment of the above zeolite with NaOH solutions, desilication of the samples is observed, the degree of which increases with increasing alkali concentration from 0.1 to 2.0 M and the duration of treatment from 0.5 to 3 hours, while no amorphization of its crystal lattice is observed.

Key words: acid treatment; adsorption CO₂; alkaline treatment; dealumination; decationization; desilication; zeolite Y.

Дата поступления 21.12.23

В последние годы разработаны способы синтеза различных катион-декационированных форм цеолитов Y, гранулы которых представляют собой единые сростки кристаллов со степенью кристалличности не менее 90% и пористой структурой, состоящей не только из микро-, но и мезо-, а также макропор (цеолиты Y_{mmm})¹⁻³.

Известно, что для модифицирования физико-химических характеристик синтетических цеолитов применяют различные постсинтетические обработки⁴⁻⁹. Возможно термическое, химическое и комбинированное регулирование физико-химических свойств цеолитов, их поверхности и пористой структуры. Одним из известных методов регулирования сорбционных свойств синтетических цеолитов является химическая модификация кислотами и щелочами. Как известно, результаты обработки цеолитов FAU кислотными и основными реагентами зависят от их химического состава, количества обменных ионов, продолжительности и температуры обработки, природы и концентрации реагента, соотношения цеолита и химического модификатора^{10, 11}.

Возникает вопрос: будет ли в условиях таких обработок устойчивой кристаллическая решетка цеолита NaY_{mmm}? Поиску ответа на этот вопрос и посвящена данная работа.

Материалы и методы исследования

Образцы цеолитов и условия обработок

В качестве исходного образца использовали цеолит NaY_{mmm} с диаметром гранул 1.6 мм производства ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов». Для сравнительных экспериментов использовали порошкообразный цеолит NaY того же производителя (далее NaY). На основании ранее проведенных исследований¹² были выбраны следующие условия щелочной и кислотной обработок указанных образцов: концентрации растворов HCl и NaOH – 0.1; 0.5; 1.0 и 2.0 М, температура 70 °С, продолжительность обработки 0.5; 1 и 3 ч.

Методы исследования

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 и энергодиспер-

сионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu), снабженным рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм).

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали рентгенографическим методом (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном CuK_α излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0.5 °/мин и временем накопления в каждой точке 2 с. Рентгенофазовый анализ проводили в программе PDXL сопоставлением полученных рентгенограмм с базой данных PDF2.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Удельную поверхность по теории БЭТ, объем микро- и мезопор измеряли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на сорбтометре Quantachrome Nova 1200e. Расчеты удельной поверхности проводили методом многоточечной БЭТ. Объем макропор в присутствии мезопор оценивали методом t-Plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета-Джойнера-Халенды по ветви десорбции. Суммарный объем макропор размером от 50 нм и более оценивали методом ртутной порометрии на приборе Carlo Erba Porozimetr-2000¹³.

Для оценки адсорбционных характеристик образцов использовали адсорбционные емкости цеолитов по диоксиду углерода (A(CO₂), мг/г), которые определяли в проточном адсорбере при 25 °С при подаче сухих газовоздушных смесей, содержащих 10% об. CO₂. После каждого цикла адсорбции образцы подвергали термической десорбции при 450 °С в атмосфере воздуха в течение 3 ч.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования химического и фазового составов образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} представлены в табл. 1 и на рис.1. Видно, что выбранные для исследования образцы цеолитов NaY и NaY_{mmm} имеют высокую степень кристалличности и фазовую чистоту.

Таблица 1

Химический и фазовый составы образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm}

Образец	Химический состав, % мас.			Степень кристалличности, отн. %	Структурный тип цеолита
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
NaY	12.4	20.4	67.2	100	FAU
NaY _{mmm}	11.3	23.7	65.0	94	FAU

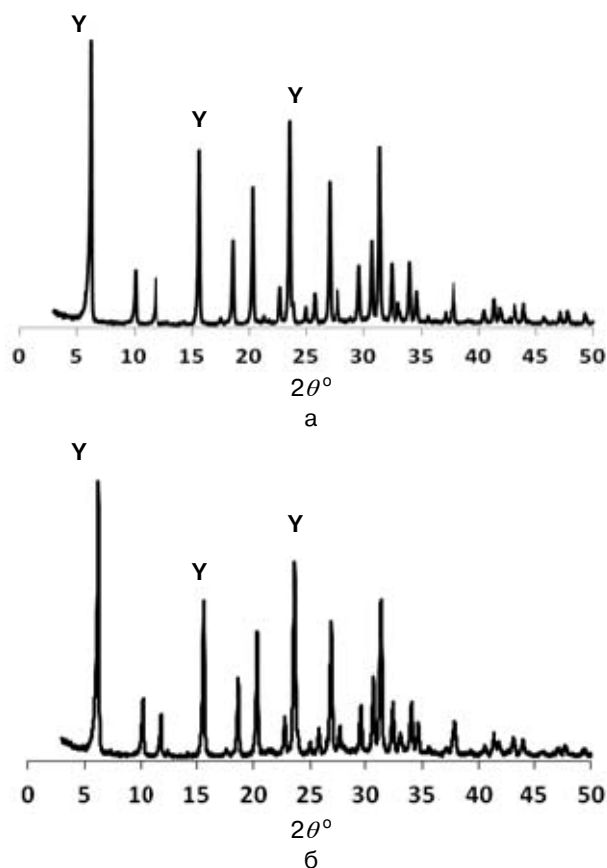


Рис. 1. Рентгенограммы цеолитов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Согласно снимкам СЭМ (рис. 2), полученным при увеличении в 40000 раз, кристаллы цеолита NaY имеют сферическую форму и представляют собой сростки более мелких кристаллов. На снимке гранул цеолита NaY_{mmm} видно, что они представляют собой единый сросток кристаллов различной дисперсности, между которыми формируется вторичная пористая структура.

Результаты определения концентрации натрия, алюминия и кремния в водных растворах HCl после обработки образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} показали наличие в них катионов натрия и алюминия и отсутствие катионов кремния. При увеличении концентрации HCl и времени обработки в указанном выше интервале в раствор переходят все большие количества натрия и алюминия. В табл. 2 представлены степени декатионирования и деалюминирования образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} растворами HCl различной концентрации после их обработки в течение 3 ч.

Полученный результат согласуется с литературными данными¹⁴ и свидетельствует о том, что при кислотной обработке одновременно происходит декатионирование и деалюминирование кристаллической решетки цеолита NaY.

При обработке в тех же условиях цеолита NaY_{mmm} степени декатионирования и деалюминирования ниже, чем в случае цеолита NaY. При этом

заметное деалюминирование кристаллической решетки цеолита NaY_{mmm} наблюдается только при увеличении концентрации раствора HCl до 2.0 М.

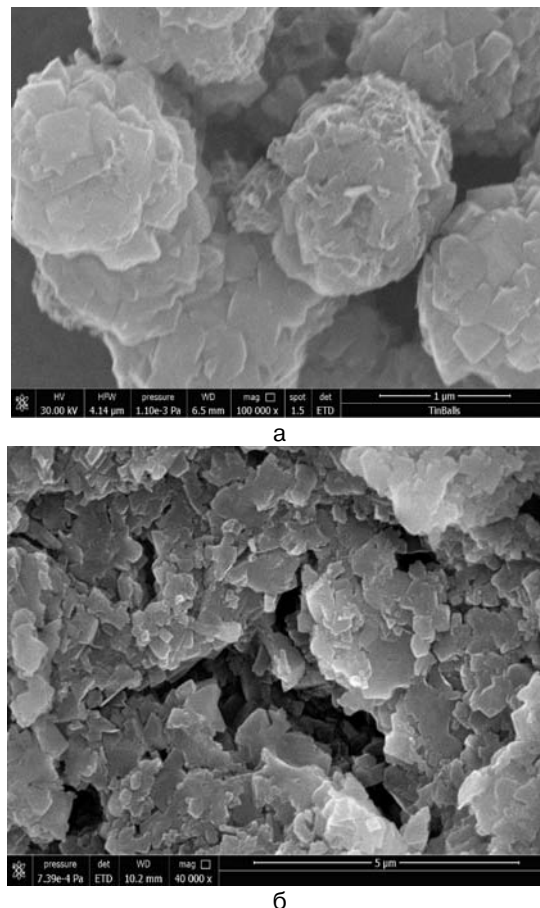


Рис. 2. Изображения СЭМ образцов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Таблица 2
Степени декатионирования и деалюминирования образцов цеолитов NaY и NaY_{mmm} растворами HCl

Образец	Степень декатионирования, α_{Na}	Степень деалюминирования, α_{Al}
NaY	-	-
NaY (0.1 М HCl)	0.48	0.01
NaY (0.5 М HCl)	0.52	0.05
NaY (1.0 М HCl)	0.65	0.25
NaY (2.0 М HCl)	0.72	0.47
NaY _{mmm}	-	-
NaY _{mmm} (0.1 М HCl)	0.30	-
NaY _{mmm} (0.5 М HCl)	0.35	0.02
NaY _{mmm} (1.0 М HCl)	0.42	0.09
NaY _{mmm} (2.0 М HCl)	0.48	0.38

Согласно данным РФА (рис. 3), обработка цеолита NaY 1.0 М водным раствором HCl приводит к его частичной аморфизации.

Таким образом, процесс деалюминирования цеолита NaY, который происходит при обработке растворами 1.0 М и 2.0 М HCl, приводит к разрушению его кристаллической структуры^{15, 16}.

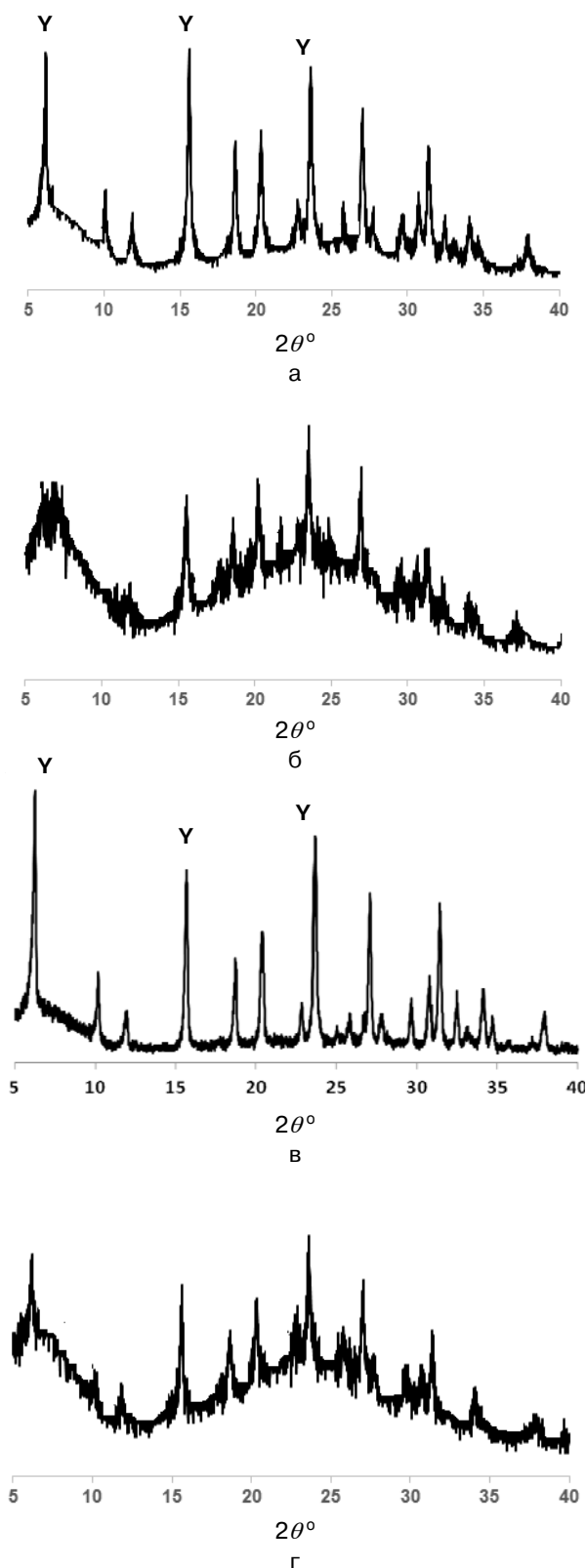


Рис. 3. Рентгенограммы цеолита NaY после кислотной обработки (3 ч) раствором 1.0 М HCl (а) и 2.0 М HCl (б) и цеолита NaY_{mmm} после обработки раствором 1.0 М HCl (в) и 2.0 М HCl (г)

Процесс аморфизации кристаллической структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} наблюдается при обработке более концентрированным раствором 2.0 М HCl.

Характеристики пористой структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} до и после обработки в растворе HCl по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии представлены в табл. 3. Видно, что в результате обработки цеолита в растворах 1.0 и 2.0 М HCl в течение 3 ч величина удельной поверхности исследованных образцов также снижается в 1.4 и 1.8 раза, соответственно; объемы микро- и мезопор уменьшаются в 2.3 и 1.8 раза, соответственно; при этом объем макропор возрастает в 3.6 раза.

Полученные результаты также свидетельствуют об аморфизации кристаллической структуры цеолита NaY_{mmm} и хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа.

Анализ водных растворов NaOH после обработки ими образцов цеолита NaY и NaY_{mmm} показывает отсутствие в них заметных количеств натрия и алюминия. Таким образом, при обработке растворами NaOH ожидаемо не происходит декальцинирование и деалюминирование кристаллической решетки цеолитов NaY и NaY_{mmm}.

Согласно литературным данным, при обработке растворами NaOH может происходить десилирование цеолитов¹⁷. Действительно, в наших экспериментах после обработки цеолита NaY в растворах 0.1 и 0.5 М NaOH наблюдались небольшие концентрации кремния. После обработки цеолита NaY растворами 1.0 и 2.0 М NaOH содержание в нем кремния уменьшается на 2.2 и 6.3 % мас., соответственно. После обработки цеолита NaY_{mmm} в тех же условиях содержание в нем кремния уменьшается на 0.9 и 4.0 % мас., соответственно. Меньшие степени десилирования гранулированного образца по сравнению с порошкообразным образцом объясняется меньшей доступностью поверхности кристаллов для щелочного раствора.

По данным РФА (рис. 4) кристаллическая структура цеолитов NaY и NaY_{mmm} после обработки в растворах NaOH разной концентрации сохраняется.

Характеристики пористой структуры гранулированного цеолита NaY_{mmm} до и после обработки в растворе NaOH разной концентрации в течение 3 ч по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии представлены в табл. 4. Видно, что удаление кремния в процессе обработки образцов цеолита растворами NaOH разной концентрации приводит к увеличению количества мезопор с 0.09 до 0.12 см³/г.

Таблица 3

Характеристики пористой структуры образцов цеолита NaY_{mmm} до и после кислотной обработки по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$
NaY _{mmm}	651	0.30	0.09	0.05	0.44
NaY _{mmm} (0.1 М HCl)	636	0.29	0.08	0.07	0.44
NaY _{mmm} (0.5 М HCl)	559	0.22	0.08	0.08	0.38
NaY _{mmm} (1.0 М HCl)	457	0.18	0.06	0.13	0.37
NaY _{mmm} (2.0 М HCl)	355	0.13	0.05	0.18	0.36

Таблица 4

Характеристики пористой структуры образцов цеолита NaY_{mmm} до и после щелочной обработки по данным низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) и ртутной порометрии

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{макро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{общ}}, \text{ см}^3/\text{г}$
NaY _{mmm}	651	0.30	0.09	0.05	0.44
NaY _{mmm} (0.1 М NaOH)	650	0.30	0.10	0.05	0.45
NaY _{mmm} (0.5 М NaOH)	637	0.28	0.10	0.06	0.44
NaY _{mmm} (1.0 М NaOH)	636	0.27	0.11	0.06	0.44
NaY _{mmm} (2.0 М NaOH)	608	0.27	0.12	0.06	0.45

$S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности по теории БЭТ; $V_{\text{микро}}$ – объем микропор; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор методом ВЈН; $V_{\text{макро}}$ – объем макропор; $V_{\text{общ}}$ – общий объем пор

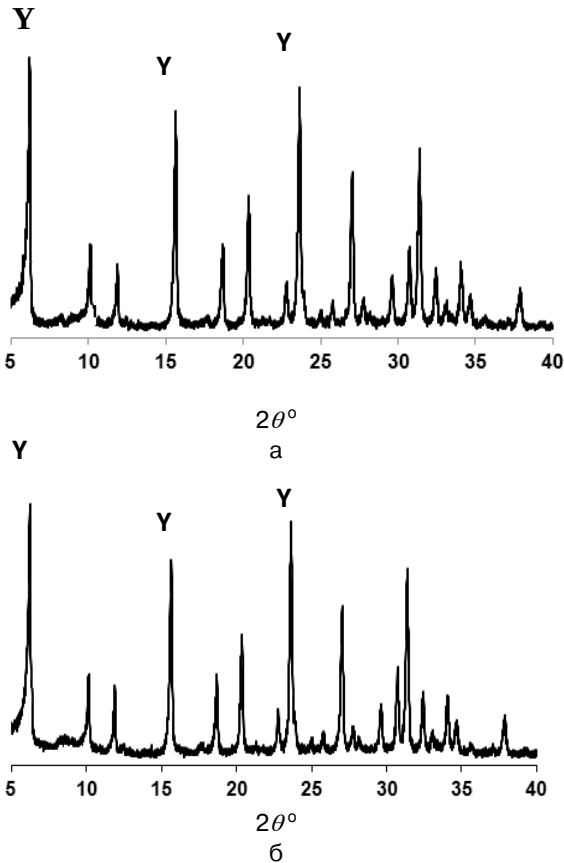


Рис. 4. Рентгенограммы цеолитов после обработки в 2.0 М растворах NaOH (3 ч): а – NaY; б – NaY_{mmm}

Изменение значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода образцов NaY и NaY_{mmm} до и после обработки в течение 0.5 ч растворами HCl разной концентрации представлены на рис. 5.

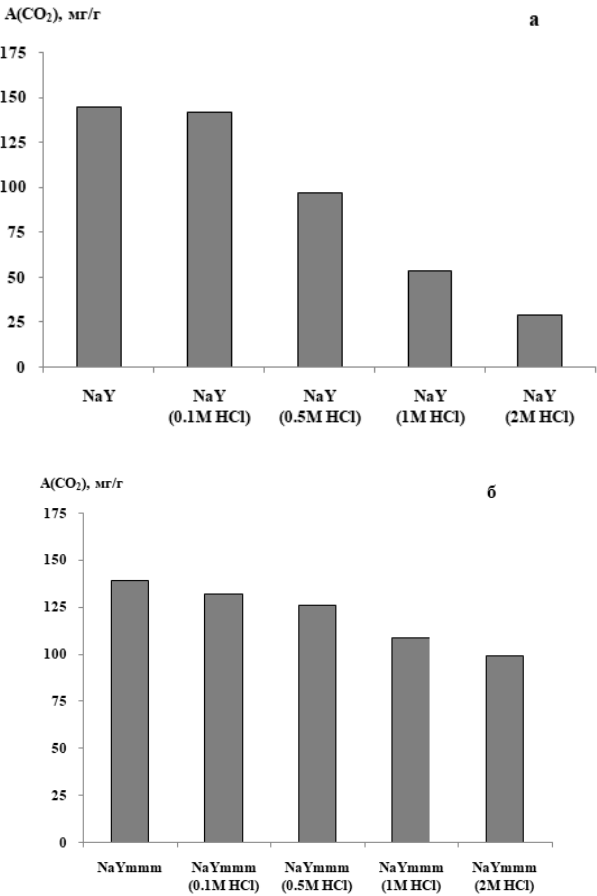


Рис. 5. Влияние кислотной обработки (0.5 ч) на значения адсорбционных емкостей по диоксиду углерода ($A(\text{CO}_2)$) цеолитов: а – NaY; б – NaY_{mmm}

Видно, что обработка цеолитов NaY (рис. 5а) и NaY_{mmm} (рис. 5б) растворами соляной кислоты разной концентрации в течение 0.5 ч приводит к снижению значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода из-за частичного разрушения микропор кристаллической решетки. Следует отметить, что увеличение времени выдержки образцов в растворах кислоты до 3 ч вызывает еще большее снижение адсорбционных емкостей по CO₂ из-за дальнейшего разрушения микропор кристаллической решетки.

При обработке образцов NaY и NaY_{mmm} растворами NaOH разной концентрации в указанных в экспериментальной части условиях значения адсорбционных емкостей по диоксиду углерода изменяются в пределах ошибки измерений.

Литература

1. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure // *RSC Advances*.– 2017.– V.7, №52.– Pp.32581-32590.
2. Kutepov B.I., Travkina O.S., Agliullin M.R., Khazipova A.N., Pavlova I.N., Bubennov S.V., Kostyleva S.A., Grigor'eva N.G. High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU and MOR structural types with hierarchical porous structure: synthesis and properties // *Petroleum Chemistry*.– 2019.– V.59, №3.– Pp.297-309.
3. Chen L.H., Sun M.H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B.L. Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application // *Chem. Rev.*– 2020.– V.120, №20.– Pp.11194-11294.
4. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H.A., Niwa M. Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase incatalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt // *J. Mol. Cat. A: Chem.*– 2004.– V.211.– Pp.119-130.
5. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Han X., Chang F., Xu L., Liu Z. On the acid-dealuminum of USY zeolite: a solid state NMR investigation // *J. Mol. Cat. A: Chem.*– 2003.– V.194, №1-2.– Pp.153-167.
6. Xin-Mei L., Zi-Feng Y. Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification // *Catalysis Today*.– 2001.– V.68, №1-3.– Pp.145-154.
7. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P. Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2000.– V.39, №2.– Pp.307-319.
8. Verboekend D., Vile G., Perez-Ramirez J. Mesopore Formation in USY and Beta Zeolites by Base Leaching: Selection Criteria and Optimization of Pore-Directing Agents // *Cryst. Growth Des.*– 2012.– V.12, №6.– Pp.3123-3132.
9. Gola A., Rebours V., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S., Delevoye L., Fernandez C. Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.*– 2000.– V. 40, № 1-3. - Pp. 73-83.

Таким образом, глубина процессов декатионирования и деалюминирования образцов NaY и NaY_{mmm}, наблюдаемая в результате обработки их растворами HCl, увеличивается при повышении концентрации кислоты и времени обработки и сопровождается аморфизацией кристаллической решетки цеолитов. При щелочной обработке аморфизации кристаллической решетки цеолитов не наблюдается. Кроме того, кислотная обработка образцов NaY и NaY_{mmm} приводит к снижению значений адсорбционных емкостей по диоксиду углерода из-за частичного разрушения кристаллической решетки микропор.

References

1. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Nama Narender, Pavlov M.L., Kutepov B.I. [Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure]. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no.52, pp. 32581-32590.
2. Kutepov B.I., Travkina O.S., Agliullin M.R., Khazipova A.N., Pavlova I.N., Bubennov S.V., Kostyleva S.A., Grigor'eva N.G. [High-crystallinity granular zeolites of LTA, FAU and MOR structural types with hierarchical porous structure: synthesis and properties]. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol. 59, no.3, pp.297-309.
3. Chen L.H., Sun M.H., Wang Z., Yang W., Xie Z., Su B.L. [Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application]. *Chem. Rev.*, 2020, vol.120, no.20, pp.11194-11294.
4. Katada N., Kageyama Y., Takahara K., Kanai T., Begum H.A., Niwa M. [Acidic property of modified ultra stable Y zeolite: increase incatalytic activity for alkane cracking by treatment with ethylenediaminetetraacetic acid salt]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2004, vol.211, pp.119-130.
5. Yan Z., Ma D., Zhuang J., Liu X., Han X., Chang F., Xu L., Liu Z. [On the acid-dealuminum of USY zeolite: a solid state NMR investigation]. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, 2003, vol.194, no.1-2, pp.153-167.
6. Xin-Mei L., Zi-Feng Y. [Optimization of nanopores and acidity of USY zeolite by citric modification]. *Catalysis Today*, 2001, vol.68, no.1-3, pp.145-154.
7. Triantafillidis C.S., Vlessidis A.G., Evmiridis N.P. [Dealuminated H-Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolites]. *Ind. Eng. Chem. Res*, 2000, vol. 39, no. 2, pp. 307-319.
8. Verboekend D., Vile G., Perez-Ramirez J. [Mesopore Formation in USY and Beta Zeolites by Base Leaching: Selection Criteria and Optimization of Pore-Directing Agents]. *Cryst. Growth Des*, 2012, vol.12, no.6, pp.3123-3132.
9. Gola A., Rebours V., Milazzo E., Lynch J., Benazzi E., Lacombe S., Delevoye L., Fernandez C. [Effect of leaching agent in the dealumination of stabilized Y zeolites]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2000, vol.40, no. 1-3, pp. 73-83.

10. Hartman R.L., Fogler H.S. Reaction kinetics and mechanism of zeolite dissolution in hydrochloric acid // *Ind. Eng. Chem. Res.*– 2005.– V.44, №20.– Pp.7738-7745.
11. Hartman R.L., Fogler H.S. Understanding the dissolution of zeolite // *Langmuir*.– 2007.– V.23, №10.– Pp.5477-5484.
12. Khazipova A.N., Travkina O.S., Agliullin M.R., Pavlova I.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. Modification of the Physicochemical Properties of High-Crystallinity Granular Y Zeolite by Steam Heating and Acid Treatment // *Petroleum Chemistry*.– 2021.– V.61, №3.– Pp.284-291.
13. Gregg S.J., Sing K.S. Adsorption, Surface Area, and Porosity.– London: Academic Press, 1982.– 203 p.
14. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смугевич Н.Н. Синтетические цеолиты.– М.: Химия, 1981.– 264 с.
15. Janssen A.H., Koster A.J., Jong K.P. On the shape of the mesopores in zeolite Y: a three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis // *J. Phys. Chem. B*.– 2002.– V.106, №46.– Pp.11905-11909.
16. Senderov E., Halasz I., Olson D.H. On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y // *Microporous Mesoporous Mater.*– 2014.– V.186.– Pp.94-100.
17. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts // *Catalysis Letters*.– 2003.– V.91, №3-4.– Pp.155-167.
10. Hartman R.L., Fogler H.S. [Reaction kinetics and mechanism of zeolite dissolution in hydrochloric acid]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, vol.44, no.20, pp.7738-7745.
11. Hartman R.L., Fogler H.S. [Understanding the dissolution of zeolite]. *Langmuir*, 2007, vol.23, no.10, pp.5477-5484.
12. Khazipova A.N., Travkina O.S., Agliullin M.R., Pavlova I.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. [Modification of the Physicochemical Properties of High-Crystallinity Granular Y Zeolite by Steam Heating and Acid Treatment]. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol.61, no.3, pp.284-291.
13. Gregg S.J., Sing K.S. [Adsorption, Surface Area, and Porosity]. London, Academic Press Publ., 1982, 203 p.
14. Zhdanov S.P., Hvoshhev S.S., Smulevich N.N. Sinteticheskie ceolity [Synthetic zeolites]. Moscow, Khimiya Publ., 1981, 264 p.
15. Janssen A.H., Koster A.J., Jong K.P. [On the shape of the mesopores in zeolite Y: a three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, vol.106, no.46, pp.11905-11909.
16. Senderov E., Halasz I., Olson D.H. [On existence of hydroxyl nests in acid dealuminated zeolite Y]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, vol.186, pp.94-100.
17. Su L., Liu L., Zhuang J., Wang H. [Creating mesopores in ZSM-5 zeolite by alkali treatment: a new way to enhance the catalytic performance of methane dehydroaromatization on Mo/HZSM-5 catalysts]. *Catalysis Letters*, 2003, vol.91, no.3-4, pp.155-167.