

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ЭКОЛОГИИ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
ПО ПРОГРАММЕ СПЕЦИАЛИТЕТА

ЖИРНОВА ЕВГЕНИЯ ДМИТРИЕВНА

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX

Выполнил:  
Студент(ка) 5 курса очной формы обучения  
Направление подготовки (специальность)  
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия  
Направленность (профиль): Неорганическая химия

Допущено к защите в ГЭК и проверено  
на объем заимствования:

Заведующий кафедрой  
Доктор химических наук, профессор  
(ученая степень, ученое звание, должность)

\_\_\_\_\_/ А.Г. Мустафин  
(подпись) (И.О. Фамилия)

Руководители  
Кандидат химических наук, доцент  
(ученая степень, ученое звание, должность)

\_\_\_\_\_/ И.Е. Алехина  
(подпись) (И.О. Фамилия)

«30» мая 2021 г.

Кандидат химических наук,  
научный сотрудник ИНК УФИЦ РАН  
(ученая степень, ученое звание, должность)

\_\_\_\_\_/ И.Н. Павлова  
(подпись) (И.О. Фамилия)

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1. Общие сведения о пористых телах	6
1.2. Цеолиты – общие сведения	8
1.2.1. Состав и строение цеолитов типа FAU	10
1.3. Применение цеолитов	13
1.3.1. История применения цеолитов	13
1.3.2. Адсорбционные свойства цеолитов	14
1.3.3. Каталитическое применение	18
1.3.4. Адсорбционное разделение воздуха на цеолитах	20
1.4. Способы синтеза цеолитов типа FAU	23
1.4.1. Влияние условий старения гидрогеля на синтез высокодисперсных цеолитов типа FAU	27
1.4.2. Влияние температуры и продолжительности старения гидрогеля	28
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b>	
2.1. Методика синтеза высокодисперсного цеолита NaKLSX	32
2.2. Методики исследования свойств синтезируемых цеолитов LSX.	33
2.2.1. Определение химического состава цеолитов.	33
2.2.2. Исследование фазового состава, дисперсности и морфологии кристаллов высокодисперсных цеолитов LSX.	35
2.2.3. Определение предельных адсорбционных емкостей адсорбентов по парам воды, н-гептану и бензолу.	36
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b>	
3.1. Влияние температуры старения гидрогеля до кристаллизации на получение высокодисперсных цеолитов NaKLSX.	38
3.1.1. Исследование влияния температуры старения гидрогеля до кристаллизации на химический и фазовый состав высокодисперсного	38

цеолита NaKLSX.	
3.1.2. Исследование влияния температуры старения гидрогеля до кристаллизации на дисперсность и морфологию кристаллов высокодисперсного цеолита NaKLSX.	40
3.1.3. Исследование влияния дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX на их адсорбционные емкости по парам воды, н-гептана и бензола.	43
3.2. Влияние продолжительности старения гидрогеля до кристаллизации на синтез и свойства высокодисперсных цеолитов NaKLSX.	44
3.2.1. Изучение влияния продолжительности старения гидрогеля на химический и фазовый состав высокодисперсного цеолита NaKLSX.	44
3.2.2. Исследование влияния продолжительности старения гидрогеля на дисперсность и морфологию кристаллов цеолита NaKLSX.	46
3.2.3. Исследование влияния дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX на их адсорбционные емкости по парам воды, н-гептана и бензолу.	48
3.2.4. Изучение влияния дисперсности образцов цеолита NaKLSX на достижение во времени предельной адсорбционной емкости по парам воды и бензола.	49
<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>51</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>	<b>52</b>
<b>СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ</b>	<b>66</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Промышленные процессы адсорбционного разделения газовых смесей, в том числе и разделения воздуха, базируются на использовании микропористых адсорбентов. Производство азота и кислорода осуществляется, в значительной степени, разделением воздуха с использованием адсорбционных технологий [1–6]. Наиболее перспективными адсорбентами в этих процессах в настоящее время являются различные ионообменные формы цеолита LSX. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и X заключается в том, что в нем сочетаются пористая структура, характерная для цеолита X и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту А.

Эффективность использования любого цеолита в адсорбции зависит от его фазовой чистоты, степени кристалличности и дисперсности кристаллов. В работах [7–11] весьма подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита NaKLSX высокой фазовой чистоты, которые основаны на гидротермальной кристаллизации в интервале температур от 60 до 100° С в течение 40–48 часов щелочных силикаалюмогидрогелей, приготовленных смешением гидроксидов натрия и калия, алюмината и силиката натрия. При этом кристаллизации гелей предшествует стадия их старения при температурах ниже 50° С.

Известно [12,13], что большое влияние на дисперсность кристаллов цеолитов оказывают условия предварительной выдержки силикаалюмогидрогелей. Старение гелей при относительно низких температурах приводит к увеличению числа зародышей кристаллов, и как следствие, позволяет уменьшить размеры последних. Кроме того, повышению дисперсности кристаллов способствует увеличение продолжительности старения геля. В литературе есть работы, посвященные исследованию влияния условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолитов А и Y [14–17]. Однако информация о влиянии условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолита NaKLSX, от которой зависит

эффективность использования его в адсорбции, весьма ограничена. Поэтому целью дипломной работы являлась разработка перспективного для практической реализации способа синтеза высокодисперсного цеолита NaKLSX высокой фазовой чистоты и степенью кристалличности близкой к 100%.

Для выполнения поставленной цели, необходимо решить ряд задач:

- синтезировать образцы высокодисперсного цеолита типа LSX;
- подобрать условия предварительной выдержки силикаалюмогидрогелей для варьирования размеров синтезируемых кристаллов;
- изучить влияние температуры и времени выдержки на процесс старения гидрогеля;
- исследовать фазовый состав, дисперсность и морфологию кристаллов синтезируемых образцов цеолита LSX;
- испытать синтезированные образцы цеолитов различной дисперсности в адсорбции паров воды, бензола и н-гептана.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Общие сведения о пористых телах

Пористыми материалами называют среды, включающие в себя систему сообщающихся пустот, которые в физике носят название «поры». Размеры пор намного меньше размеров твердого тела. Большинство пористых тел представляют пространственные структуры, состоящие из хрупких или наоборот эластичных каркасов, заполненных жидкостями или газами. Пористыми телами можно назвать, например торф, ткани, бумагу, древесину [18–19].

Пористые материалы находят широкое применение в качестве адсорбентов для разделения, очистки и извлечения веществ благодаря уникальному строению внутренней поверхности [20].

Пористые тела можно классифицировать на пронцаемые (открытые), сообщающиеся и замкнутые (закрытые). Закрытая пора в отличие от открытой, не сообщается с поверхностью тела и не имеет влияния на пронцаемость материала (рисунок 1) [21].

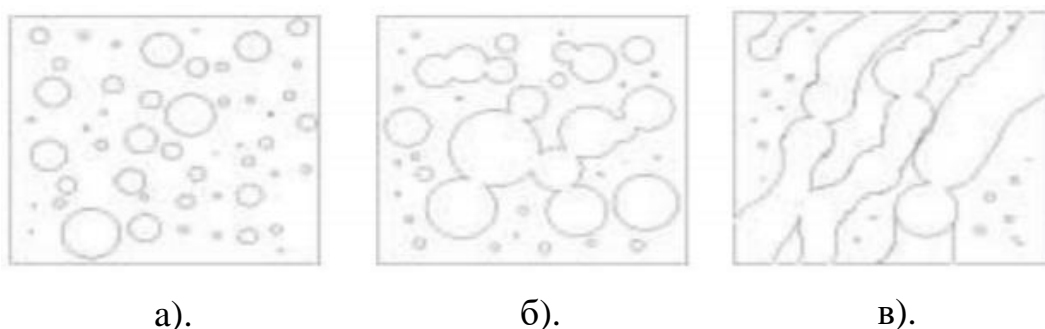


Рисунок 1. Различные модели структуры пористых тел: а). закрытые поры; б). сообщающиеся поры; в). открытые поры.

Пористые тела также могут быть классифицированы и по другим признакам. Самой распространенной в настоящее время является классификация М.М. Дубинина, в основе которой лежит различие в размерах пор, она соответствует нормам Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) [22]. Под размером понимается «полуширина

для щелевидной поры или радиус для сферической или цилиндрической поры» [23]. Таким образом по размеру пор тела могут быть поделены на:

1. Макропористые с размерами пор больше 100–200 нм и удельной поверхностью 0,5–2 м<sup>2</sup>/г. Адсорбцией в случае таких пор можно пренебречь, так как адсорбируемые молекулы намного меньше их размеров, сами поры в адсорбентах выполняют функцию транспортных каналов.

2. Микропористые с размерами пор, варьируемыми в диапазоне от 0,5 до 1,5 нм и удельной поверхностью 500–1000 м<sup>2</sup>/г. Размер молекул в таком случае сопоставим с размерами адсорбируемых молекул. К таким телам относятся некоторые угли и цеолиты.

3. Мезопористые. По-другому их также называют переходнопористыми, так как размеры пор находятся в диапазоне от 1,5 до 100 нм, их удельная поверхность составляет 10–500 м<sup>2</sup>/г. К таким телам относятся силикаалюмокремнегели.

На практике же материалы имеют поры всех видов, от того каких пор больше зависит к какому классу относится то или иное тело.

Согласно классификации профессора А.В. Киселева [24] пористые тела по форме пор можно разделить на:

1. Слоистые, где поры представляют собой пустые пространства в каркасе, построенном из пластинок. Пример слоистых тел: глины.

2. Корпускулярные, в которых каркас состоит из компактных частиц кубических, сферических и других форм. Примеры корпускулярных тел: сажа и песок.

3. Волокнистые с каркасом, построенным из нитей и полых трубок. Пример волокнистых тел: асбест.

4. Губчатые со сплошным твердым скелетом. Примеры: активированный уголь, цеолиты.

## 1.2. Цеолиты – общие сведения

Цеолитами называют микропористые кристаллические алюмосиликаты структурный каркас которых содержит тетраэдрические единицы  $TO_4$  ( $T = Si$  или  $Al$ ), объединенные между собой общими атомами кислорода в трехмерный каркас, образуя различные полиэдры. Из этих полиэдров упаковываются элементарные ячейки цеолитов. Элементы группы IA и IIA, такие как натрий, калий, литий, магний, кальций уравнивают отрицательный заряд, который несет тетраэдр  $AlO_4$ . Поэтому в элементарной ячейке число одновалентных катионов равно числу катионов алюминия [25]. Химический состав цеолитов можно охарактеризовать общей формулой:



Где  $M_a^{n+}$  – внекаркасные катионы с валентностью  $n$  (обычно катионы щелочных и щелочноземельных металлов),

$[Si_xAl_yO_z]$  – цеолитный каркас,

$mH_2O$  – сорбированные молекулы воды [26].

Каркасы цеолитов содержат каналы и сообщающиеся между собой полости, в которых находятся катионы и молекулы воды. Катионы довольно подвижны и обладают способностью к обратимому катионному обмену — без разрушения кристаллической решетки. Благодаря уникальной структуре, цеолиты обладают сорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами, они находят широкое применение в быту и различных областях промышленности. При этом, важной задачей является выбор из более чем 240 различных каркасных структур той, которая будет в полной мере удовлетворять потребности конкретного использования [27–30].

Многие синтетические цеолиты имеют строение и геометрическую структуру, аналогичные с природными цеолитами. Их основными преимуществами является однородность фазового и химического состава, кроме того, к бесспорным достоинствам можно отнести возможность синтеза необходимой структуры, не имеющей аналогов среди природных минералов [31–33].



Тип цеолита зависит от структуры кристаллической решетки и от её химического состава. Первые синтетические цеолиты Милтон и Брек называли буквами латинского алфавита, среди них цеолиты А, Х, Y, L, В [34]. К названиям ионнообменных форм, добавляют химический символ внекаркасного катиона, например CaY, NaX, KA, NaKLSX. Чуть позднее Union Carbide и Mobile [35] для обозначения структурных типов использовали буквы греческого алфавита, например  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\omega$ . Международная ассоциация цеолита (International Zeolite Association — IZA) в 1977 году разработала базу данных, дающую информацию о всех цеолитах как природных, так и синтетических, а также другие вещества, имеющие похожую структуру [36]. Цеолиты в базе обозначаются трехбуквенным кодом, который указывает на соответствующую топологию. База постоянно пополняется новыми синтезированными структурами. Иногда синтетические цеолиты называют именами природных структурных аналогов, например, «морденит», «фожазит», «шабазит» [37].

Относительно размеров пор цеолиты делятся на узкопористые тип А (восьмичленное кольцо размером 0,3–0,5 нм) и широкопористые тип Х и Y (двенадцатичленное кольцо диаметром 0,6–0,8 нм) (рисунок 2) [38].

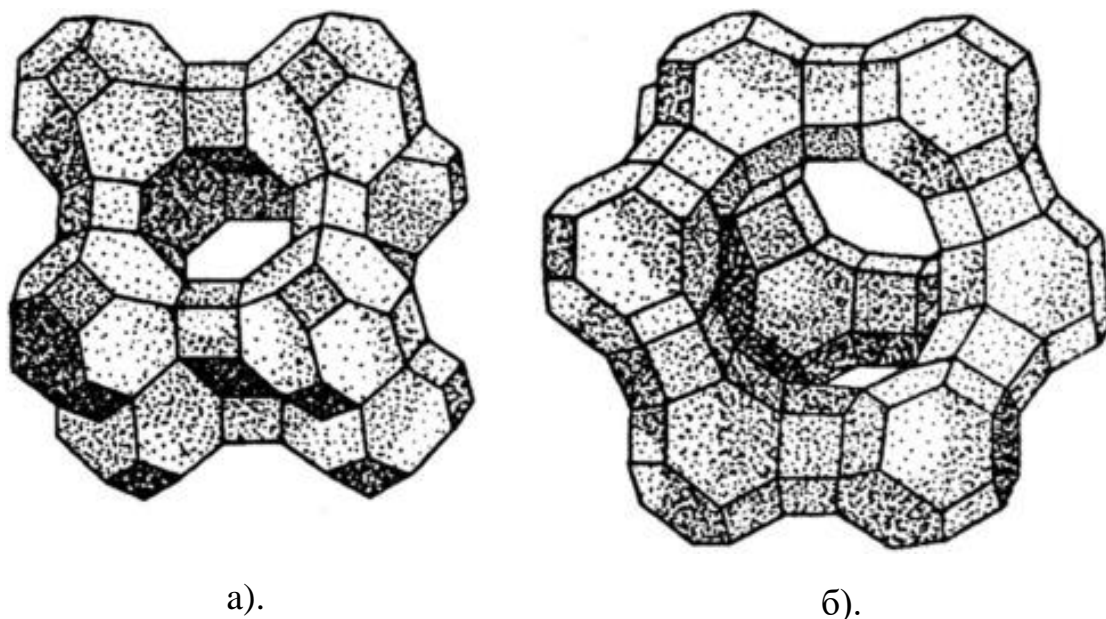


Рисунок 2. модели элементарных ячеек цеолитов: а) тип А; б). тип Х и Y

Известный минеролог Ловенштейн сформулировал правило, согласно которому невозможно сочленение атомов алюминия через общий кислород из-за электростатического отталкивания отрицательно заряженных тетраэдров. Таким образом атомы в каркасе цеолита объединяются в связи Al-O-Si и Si-O-Si. Это значит, что величина, характеризующая отношение числа атомов кремния к числу атомов алюминия, по-другому называемая силикатным модулем, не может принимать значения меньше 1 [39]. Варьируя условия синтеза, можно получать цеолиты с разными структурными типами, имеющими разные значения силикатного модуля. Например, для цеолитов типа Y он равен 1,5–2,5, для X равен 1,3–1,5, а для типа A он принимает значения близкие к 1. Число отрицательно заряженных алюминиевых тетраэдров эквивалентно максимальной обменной емкости цеолитов [40].

### **1.2.1. Состав и строение цеолитов типа FAU**

Большое внимание привлекает тип фожазит (FAU), который был назван в честь французского геолога и вулканолога Фожаса де Сен-Фон Бартеlemi (1741–1819). В природе минералы такого строения встречаются редко, синтетические же можно разделить на низкокремнистые цеолиты X и высококремнистые — Y. Отношение числа атомов кремния к числу атомов алюминия может варьироваться в диапазоне от 1 до более 50. Для цеолитов типа X это значение достигает 1–1,5, а для типа Y оно выше 1,5 (обычно 1,5–3 для цеолитов без деалюминирования) [41].

Каркас фожазитов построен из ячеек содалита [42], соединенных гексагональными призмами, за счет чего образуются крупные полости, имеющие объем равный  $822\text{\AA}^3$  и диаметр примерно 1,3 нм. Такие полости (в литературе их называют «суперполостями») [43] доступны через трехмерную систему пор, образованную двенадцатичленными кольцами диаметром около 0,74 нм [44]. Элементарная ячейка фожазита содержит 16 гексагональных призм, 8 содалитовых ячеек и 8 «суперполостей» [45].

Доступность катионов для адсорбции и ионного обмена зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, а также от

общего числа катионов: чем оно больше, тем больше катионов будет располагаться в доступных местах. Каркас цеолита представлен на рисунке 3. Катионы щелочных и щелочноземельных металлов могут занимать три позиции в цеолите:

1. участки I и I' располагаются на гранях гексагональной призмы между ячейками содалита.
2. участки II и II' расположены в ячейке содалита на открытых гранях шестичленного кольца
3. участок III находится на стенках «суперполости», возле четырехчленных колец [46].

Катионы, расположенные в участках I, I' и II' обычно, в некоторой степени закрыты и, следовательно, слабо взаимодействуют, в то время, как катионы в участках II' и III открыты и более доступны.

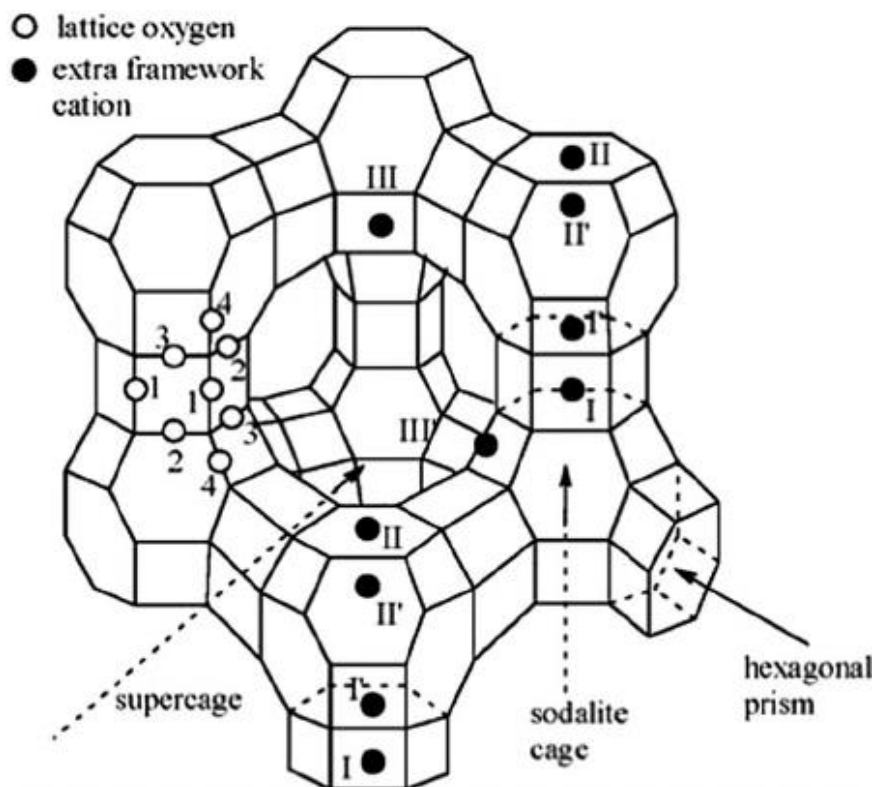


Рисунок 3. Кристаллографические участки расположения катионов в структуре цеолита FAU.

Цеолиты типа X имеют в дегидратированном виде состав  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ . Такие цеолиты богаты алюминием и обладают

относительно большим количеством обменных катионов и максимальным зарядом кристаллической решетки [47].

Методами тепловой и химической обработок может быть получен высококремнистый цеолит Y с помощью частичного удаления алюминия из каркаса фожазита. Этот цеолит характеризуется большим объемом внутрикристаллических пустот. Подобные катализаторы в декатионированной форме или содержащие катионы редкоземельных металлов применяются в качестве катализаторов в промышленных реакциях крекинга и гидрокрекинга [48].

Последним достижением в области синтеза адсорбентов для разделения воздуха был синтез низкокремнистого цеолита типа LSX. Он также является представителем семейства фожазитов. Силикатный модуль находится в диапазоне 1–1,5, он характеризует максимально возможную концентрацию катионов, высокую адсорбционную и ионообменную способность [49]. Цеолит LSX сочетает в себе пористую структуру, характерную для цеолита X и максимальное среди фожазитов количество обменных катионов, присущее цеолиту A [50–52]. Промышленные цеолиты типа X, которые обычно доступны в натриевой форме, содержат только 86 атомов алюминия на элементарную ячейку, в то время как цеолит LSX содержит 96 атомов алюминия на элементарную ячейку.

Уникальная комбинация упорядоченного расположения катионов и трехмерной структуры микропор обеспечивает высокую селективность LSX при разделении газов, таких как азот и кислород [53]. Кроме того, цеолит LSX проявляет повышенную производительность в процессах очистки сточных вод от тяжелых металлов [54], также его можно использовать при хранении водорода [55].

Поэтому изучение закономерностей синтеза и физико-химических свойств цеолитов LSX в различных катионообменных формах и композиций на их основе привлекает пристальное внимание исследователей во всем мире.

### 1.3. Применение цеолитов

Благодаря уникальному строению внутренней поверхности, цеолиты обладают адсорбционными, каталитическими и ионообменными свойствами [56].

#### 1.3.1. История применения цеолитов

Началом эры восхождения природных цеолитов стало открытие 1756 года, когда шведский ученый-минералог Кронштедт при нагревании обнаружил увеличение объема стильбита, сопровождающееся выделением воды. Именно тогда было дано название «цеолит», что в переводе с греческого означает «кипящий камень» [57]. Как было установлено позднее, цеолиты способны выделять и поглощать не только воду, но и другие молекулы, сохраняя при этом свою кристаллическую структуру, в отличие, например, от кристаллогидратов. Однако, небольшая поглотительная способность природных минералов привела к необходимости получения синтетических цеолитов [58]. Технологическая схема первой установки получения цеолитов приведена на рисунке 4 [59].

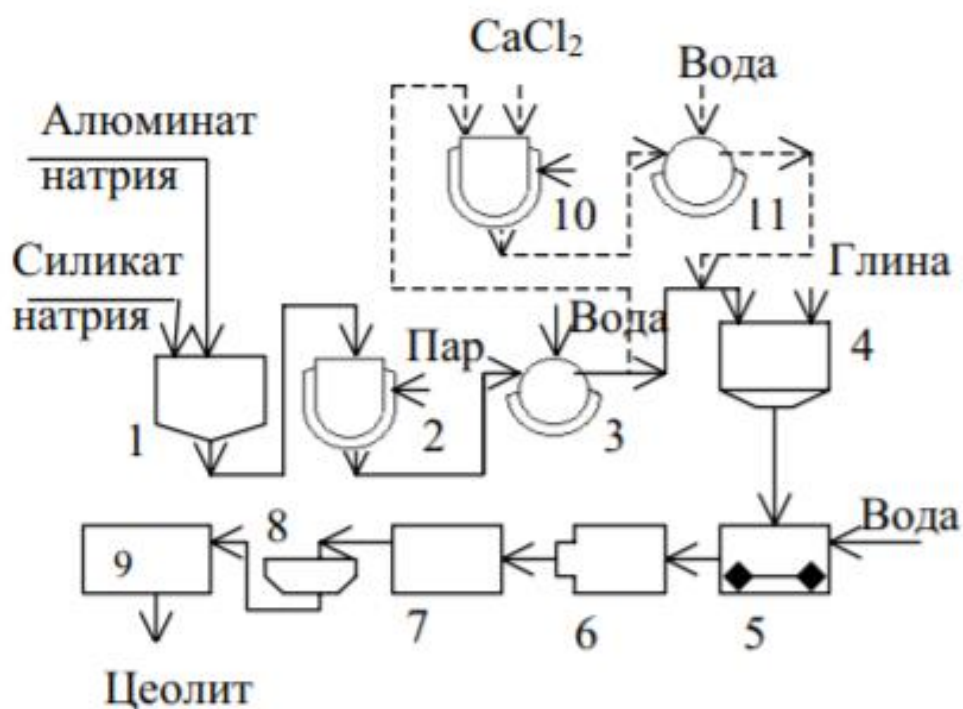


Рисунок 4. Принципиальная схема получения гранулированного цеолита: 1). смеситель; 2). кристаллизатор; 3). фильтр; 4). бегуны; 5)

увлажнитель; 6). гранулятор; 7). сушилка; 8). сито; 9). печь; 10). реактор; 11). фильтр.

В 1945 году Баррером впервые было показано использование шабазита в качестве молекулярного сита, в 1954 году цеолиты уже активно применяли в процессах очистки и разделения, а в конце пятидесятых годов - в катализе [60].

В настоящее время цеолиты по праву носят название «минералы XXI века». Сделаны лишь первые шаги в освоении этого уникального материала, поэтому он привлекает внимание исследователей всего мира. Более подробное изучение химических и физических свойств может открыть огромные возможности их дальнейшего использования. Только в России насчитывается 14 цеолитных месторождений, а область применения охватывает огромное множество сфер человеческой деятельности: начиная сельским хозяйством и медициной, заканчивая газовой промышленностью и процессами переработки нефти [61].

### **1.3.2. Адсорбционные свойства цеолитов**

Цеолиты зарекомендовали себя как качественные адсорбенты, которые нашли широкое применение в процессах осушки и очистки газов, а также разделения жидких и газовых смесей [62].

При ионном обмене, размеры входных окон цеолитов сопоставляются с диаметром катионов и молекул (таблицы 1 и 2). Сорбционную способность цеолита определяют катионы, близко расположенные к порам материала, которые способны блокировать вход для поглощаемых веществ. Молекулярно-ситовые свойства определяются соотношением диаметра пор с критическим размером сорбируемых молекул [63]. На эти свойства можно повлиять, произведя ионный обмен на катионы других, более подходящих размеров, которые не будут препятствовать проникновению адсорбированных молекул в адсорбционную полость. Единственное ограничение для вводимого катиона связано с сохранением стабильности материала. Методом ионного обмена, варьируя природу катиона и степень

обмена, можно синтезировать множество адсорбентов с необходимыми для определенной области применения свойствами [64].

Таблица 1. Диаметр катионов.

Катион	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
Диаметр, Å	1,36	1,90	1,98	2,26	2,26	2,66	2,70	2,86	2,94	3,38

Таблица 2. Диаметр молекул.

Молекула	He	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Диаметр, Å	2,60	2,89	3,30	3,46	3,64	3,80

Слабые ионные связи катионов с алюмокремнекислородным каркасом обеспечивают возможность ионного обмена в цеолитах без разрушения их кристаллической структуры. Ионообменные реакции могут протекать даже при низких температурах благодаря системе открытых полостей и каналов внутри каркаса в которых локализованы обменные катионы [65].

Значением силикатного модуля контролируется общая катионная емкость, от которой зависят ионообменные свойства, в отличие от молекулярно-ситовых, зависящих только от структуры цеолита [66].

Поведение цеолитов при этом зависит от множества факторов, например:

- природы катиона;
- температуры;
- заряда катиона;
- структурных особенностей конкретного цеолита;
- размера катиона;
- природы растворителя.

Поскольку каталитические превращения и адсорбция происходят селективно в микропорах структуры в зависимости от формы и размера молекул, цеолиты относятся к классу так называемых «молекулярных сит», то есть могут избирательно «отсеивать» различные вещества через ячейки разных размеров [67].

То, что в русском языке определяется терминами «молекулярно-ситовые свойства» и «молекулярно-ситовые эффекты» в англоязычных источниках называется «shape selectivity» (SS) [68].

В таблице 3 приведены способы применения цеолитов, которые являются лишь вершиной айсберга возможностей данного материала.

Таблица 3. Способы применения цеолитов.

Область применение	Способ применения
Медицина и косметология	Среди фармакологических действий цеолитов самыми используемыми являются: стимуляция и ускорение заживления ран, поглощение и выведение вредных веществ из организма при пищевых и алкогольных отравлениях, уменьшение проявлений лучевой болезни за счет способности поглощения радионуклеидов. Для косметологических целей изготавливают цеолитсодержащие скрабы эффективные для повышения тонуса кожи и при борьбе с целлюлитом, а также на их основе изготавливают сухие духи и ароматизаторы [69, 70].
Сельское хозяйство	Применяется в качестве отличной минеральной добавки к удобрениям. Благодаря способности задерживать воду и минеральные вещества, незаменим в засуху. Добавки выводят из корневой системы растительных культур вредные вещества, восстанавливают и обогащают почвы [71, 72].
Животноводство	На основе цеолитов производят минеральные добавки к кормам, что повышает их питательные свойства. Вводя их в рацион, можно добиться ускоренного усвоения питательных веществ,



	<p>выведения токсинов, укрепления иммунитета. К тому же цеолиты добавляют и при производстве подстилок благодаря способности задерживать воду и поглощать неприятные запахи [73, 74].</p>
Экология	<p>Используются для защиты, восстановления и охраны окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- благодаря способности задерживать радионуклеиды используются для ликвидации последствий аварий Чернобыльской АЭС, АЭС «Фукусима Даичи» и ПО «Маяк»,</li> <li>- ликвидация последствий отравления окружающей среды вредными выбросами нефтехимических производств [75-76].</li> </ul>
Дорожно-асфальтовое производство	<p>Способны увеличивать срок службы дорожных покрытий, а также задерживать внутри асфальта выхлопные газы, тяжелые металлы, а также радионуклеиды [77].</p>
В быту	<p>Фильтры на основе цеолитов эффективно очищают воду и делают ее пригодной для питья. Благодаря способности впитывать влагу и поглощать неприятные запахи, можно использовать в ваннных комнатах, в холодильнике, для хранения обуви. Также известно использование для домашних животных: при добавлении в аквариум предотвращают цветение воды и поглощают продукты жизнедеятельности рыб, цеолитсодержащие цеолиты в наполнителях для кошачьих туалетов быстро впитывают влагу и поглощают неприятные запахи [78, 79].</p>

<p>Пищевая промышленность</p>	<p>Используются для улучшения качества напитков: показывают эффективность в осветлении соков, вина, спирта, а также для предотвращения образования осадков, увеличивают коагуляционные свойства молока и ряда других молочных продуктов, таких как творог, сыр.</p> <p>Также используется как сорбент влаги и газов при длительном хранении в промышленных холодильниках. Может применяться как антисептик при хранении фруктов и овощей [80].</p>
<p>Строительство</p>	<p>Используются при изготовлении легких огнеупорных перегородок, водостойкого гипсобетона и гипсокартона, предотвращает слеживание различных стройматериалов. Цеолиты могут быть добавлены в бетон, для предотвращения растрескивания, уменьшения времени схватывания и с целью экономии цемента. Цеолиты применяются как добавки, которые способны улучшить прочностные характеристики материалов [81].</p>
<p>Газовая промышленность</p>	<p>Применяются как адсорбенты для осушки и очистки газов. Молекулы азота и кислорода имеют разный критический размер. Молекулы кислорода имея меньший размер концентрируются в объеме адсорбента быстрее, быстрее чем азота, благодаря чему происходит разделение воздуха [82].</p>

### 1.3.3. Применение цеолитов в качестве катализаторов

Цеолиты составляют особый класс гетерогенных катализаторов. Благодаря огромному количеству активных центров на поверхности, цеолиты

обладают уникальным набором свойств. Предметом исследования многих ученых является определение структуры активных центров [83].

В качестве катализаторов цеолиты широко применяются в процессах нефтехимии и нефтепереработки. Различные вопросы применения их каталитических свойств рассмотрены во многих монографиях и обзорах [84].

Цеолиты являются солью металла и гидратированной алюмокремниевой кислоты. Кристаллическая решетка трехмерна и составлена из тетраэдров. Цеолиты, имеющие как низкий силикатный модуль, так и высокий, проявляют каталитические свойства.

Присутствием на поверхности материала Бренstedовских и Льюсовских кислот определяет активность катализаторов, применяемых в крекинге. Их структура имеет аналогию со структурой диоксида кремния, где атомы кремния частично заменены на атомы алюминия [85]. Лишний отрицательный заряд может быть нейтрализован катионами. Если в качестве катиона выступает протон, то поведение материала как у кислоты Бренстеда [86]. Для решения множества задач, связанных с применением каталитических и адсорбционных свойств, интерес представляет изучение возможности регулирования кислотно-основных свойств поверхности. Кроме того, несомненным плюсом является селективность цеолитов по отношению к размеру реагирующих молекул, что обусловлено варьируемым размером пор [87].

Чаще всего цеолиты как катализаторы применяются в качестве носителей активных компонентов либо в качестве самостоятельного активного компонента. Применение в каталитических процессах в качестве активного компонента определяет модификация материала, а именно улучшение таких характеристик как силикатный модуль, параметры пор и кислотность [88]. Основные факторы, влияющие на каталитическое действие цеолитов:

- 1) кислотные свойства алюмосиликата;
- 2) размер полостей и каналов, актуальный для конкретных процессов.

Изменяя условия термообработки, силикатный модуль, природу и концентрацию катионов можно в рамках одного структурного типа цеолита регулировать кислотные свойства. Например, замена  $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$  на катионы  $\text{H}^+$  приводит к увеличению концентрации сильных кислотных центров [89].

Активность катализаторов определяется доступностью активных центров реагирующим молекулам, это связано со структурными особенностями каркаса. Разнообразие каталитических процессов, протекающих на цеолитах, свидетельствует о полифункциональности их свойств [90]. Цеолиты, являющиеся солями алюмосиликатных кислот и как следствие относятся к катализаторам кислотного типа. Внимание ученых, после первых упоминаний о высокой каталитической активности минералов, было обращено на изучение реакций кислотно-основного типа (алкилирование, крекинг, изомеризацию). На основе цеолитов были разработаны бифункциональные катализаторы [91].

#### **1.3.4. Адсорбционное разделения воздуха на цеолитах**

Кислород в промышленности получают методами мембранного и адсорбционного разделения воздуха, а также ректификацией при низких температурах. Применимость каждого из методов определяется множеством фактором, среди которых самыми важными являются чистота продукта, продуктивность установки, рациональность производства тем или иным методом, а также экономические затраты на транспортировку потребителям (рисунок 5) [92].

Каждый из представленных методов имеет как бесспорные положительные стороны, так и множество недостатков [93]. Например, возможность одновременного получения нескольких целевых продуктов разделения, отличающихся при этом низким содержанием примесей, дает ректификация при низких температурах. Однако, достаточно сложное аппаратное оформление, требующее компетентного персонала, делает этот метод удобным только в случае крупнотоннажных производств [94].

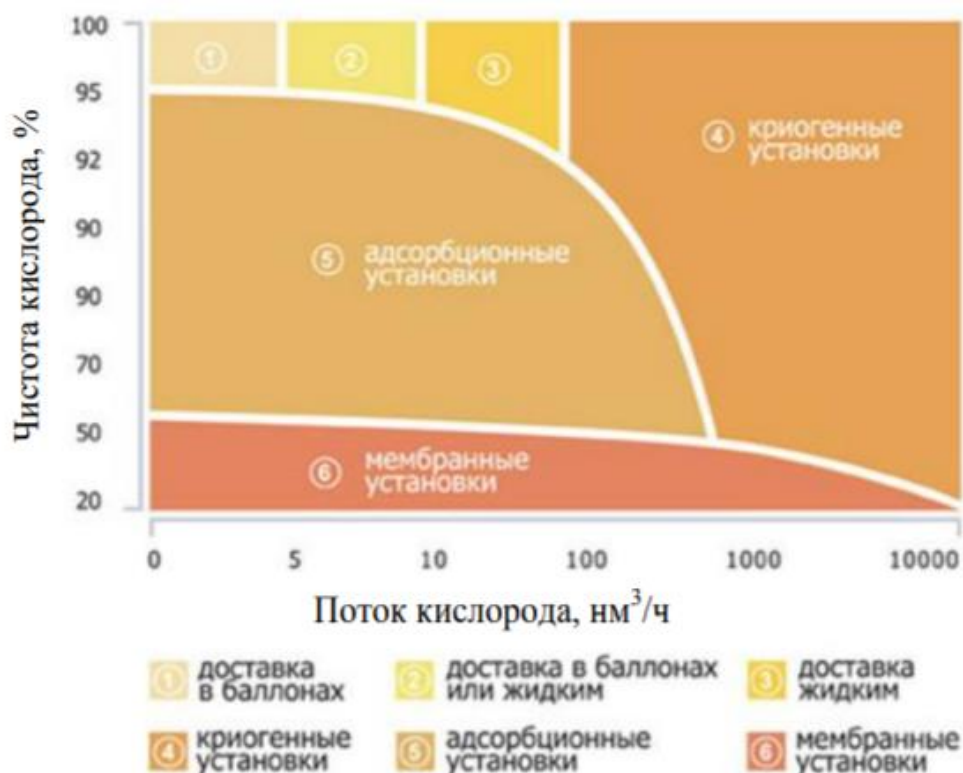


Рисунок 5. Экономическая целесообразность методов получения кислорода.

Все аппаратурные недостатки учитываются в мембранном методе, который реализуется в малогабаритных простых установках. Несмотря на экономическую эффективность, он не дает возможность получения продуктов в жидком виде и имеет ограниченную производительность [95].

Таким образом наиболее экономически перспективным является адсорбционный метод разделения воздуха с безнагревной регенерацией адсорбента (короткоцикловая безнагревная адсорбция — КБА, PSA) при производительности установки 15–1000 м<sup>3</sup>/ч, а иногда даже до 10000 м<sup>3</sup>/ч [96].

К несомненным достоинствам данного способа можно отнести простое, мелкогабаритное, дешевое, полностью автоматизированное аппаратурное оформление, имеющее быстрый запуск и облегченную эксплуатацию относительно, например, ректификационного способа.

Если в качестве применяемого адсорбента используют цеолиты, то происходит селективная сорбция азота с последующим концентрированием

на выходе кислорода. Стандартная схема аппаратного оформления представлена на рисунке 6 [97].

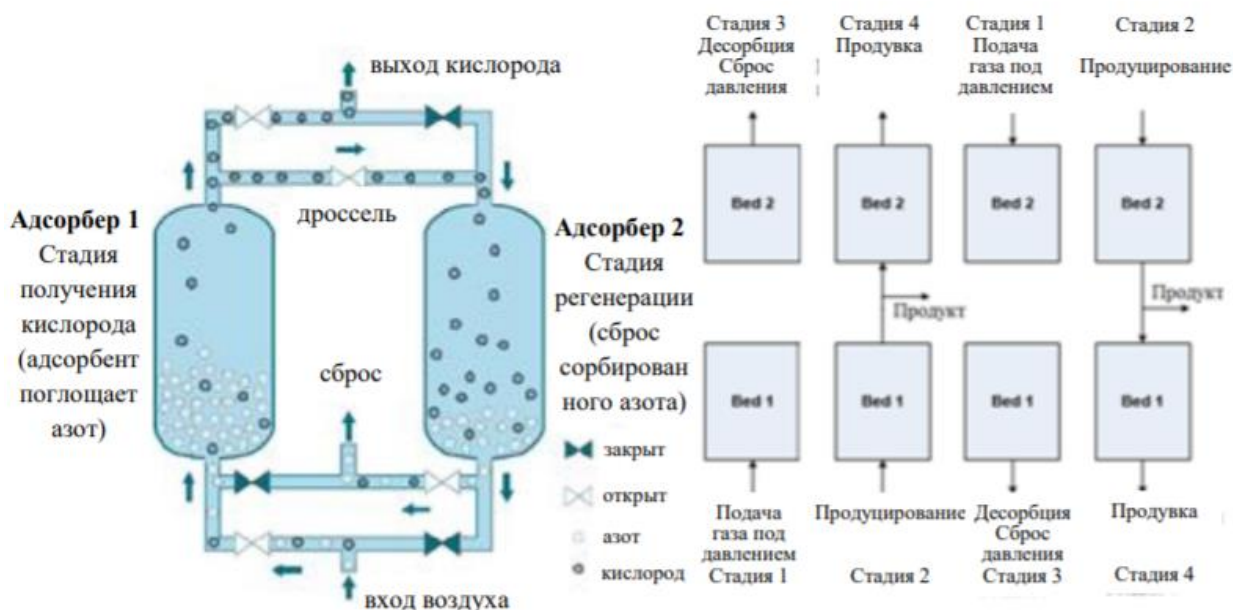


Рисунок 6. Аппаратурное оформление получения кислорода по принципу короткоцикловой безнагревной адсорбции – КБА, PSA

Данный цикл выполняется в четыре стадии [98]:

1. Первоначально в адсорбер 1 подается воздух при высоком давлении, адсорбенты при этом поглощают азот. Часть кислорода из прибора подвергается противоточной продувке в режиме регенерации в адсорбере 2.
2. При сбросе давления в адсорбере 1 азот десорбируется и удаляется, одновременно с этим в адсорбер 2 подается воздух, что приводит к повышению парциального давления до давления адсорбции.
3. Часть кислорода, произведенного в адсорбере 2, идет на продувку адсорбера 1.
4. Давление в адсорбере 1 поднимается в то время, как в адсорбере 2 падает, после чего происходит повторение цикла

Метод имеет три способа организации:

1. Напорный (Pressure Swing Adsorption — PSA), где получение кислорода происходит при давлении выше атмосферного, а регенерация при атмосферном.

2. Вакуумный (Vacuum Pressure Swing — VSA), где получение кислорода происходит при атмосферном давлении, а регенерация при пониженном.

3. Смешанный (Vacuum Pressure Swing Adsorbtion — VPSA), где давление изменяется от повышенного до пониженного [99].

В качестве адсорбентов главным образом применяются цеолиты типа X и LSX, благодаря их высокой емкости по азоту.

На адсорбцию азота оказывает влияние количество катионов и плотность заряда в цеолите. Значительно более рентабельными для процессов разделения воздуха являются цеолиты типа LSX. Их силикатный модуль приравнивается к единице, вследствие чего кристаллическая структура имеет максимально возможное общее количество катионов.

#### **1.4. Способы синтеза цеолитов типа FAU**

Синтез цеолитов является актуальной областью исследования, поскольку они применяются во многих промышленных процессах катализа, адсорбции, ионного обмена. Значительный прогресс в синтезе цеолитов был достигнут благодаря работам 1940-х годов Баррера и Милтона [100]. В настоящее время изготавливаются тысячи цеолитных материалов, соответствующих более 200 структурным типам. Кроме того, совершенствуются методики синтезов, основанных на изучении процессов кристаллизации, учете размера и морфологии образуемых структур.

В 70–80-х годах XX века были описаны общие подходы к синтезу цеолитов FAU, включающие 4 стадии [26, 27, 100]:

1. приготовление реакционной смеси из растворов алюмината и силиката натрия, а также натриевых и калиевых щелочей;
2. получение щелочного алюмокремнегеля;
3. образование зародышей кристаллов в созревающем геле;
4. кристаллизация геля в цеолит.

Площадь поверхности и структура цеолитов напрямую зависят от их качественных характеристик и как следствие варьируются во время синтеза.

Каждый реагирующий компонент, принимающий участие в этом процессе, играет определенную роль. Например, вода служит не только растворителем, но и источником для образования гидратированного темплата,  $\text{SiO}_2$  является первичной строительной единицей цеолитного каркаса, а вторым таким блоком становится оксид алюминия [101]. Основные функции реагентов при синтезе цеолитов представлены схематично на рисунке 7.

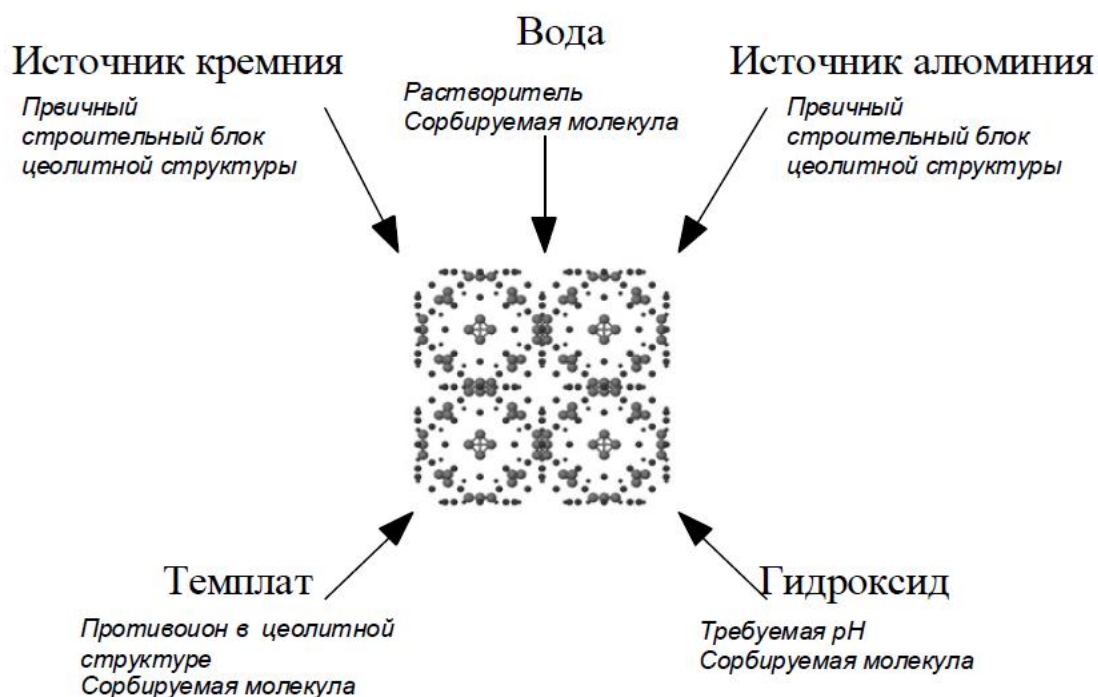


Рисунок 7. Функции реагентов при синтезе цеолитов

Приготовление силикагелей в последние годы стали предметом многочисленных споров. Алюмокремнегель в [102] определяют как «коллоидную систему твердого типа, в которой коллоидные частицы в какой-то степени образуют когерентную структуру, причем эта структура пронизана системой, состоящей из кинетических единиц, меньших, чем коллоидные частицы». Во многих статьях последних лет были предложены различные способы синтеза цеолитов, мало чем отличающихся от работ прошлых лет. В качестве элементов новизны представляют различные способы приготовления исходных гелей и их кристаллизации [103].

Одним из самых распространенных способов получения цеолитов является гидротермальный синтез [104]. В настоящее время он применяется



не только для синтеза цеолитов и связанных с ними пористых материалов, но и для получения других важных неорганических материалов, среди которых суперионные проводники, сенсоры, электропроводные вещества, сложная оксидная керамика, магнитные материалы, люминесцентные люминофоры. Возрастающий интерес к гидротермальному синтезу обусловлен легкостью контроля реакции, высокой реакционной способностью и низким потреблением энергии. Также он позволяет получать вещества, который другими методами получаются затруднительно. Он основан на способности водных растворов при высоких температурах и давлении растворять нерастворимые неорганические соединения [105].

В литературе было описано множество различных способов для синтеза цеолитов, многие из которых не реализуются в более глобальных, чем лабораторных, масштабах. Получение кристаллов из реакционных смесей достаточно простой с точки зрения аппаратного обеспечения и не требует использования высоких температур и давлений [106].

О синтезе цеолита LSX сообщалось в нескольких патентах и статьях [107–110]. Вопреки многочисленным усилиям, невозможно предсказать результаты получения цеолитов и найти взаимосвязь между первичными параметрами и образующимися структурами, вследствие сложности механизмов синтеза.

Необходимыми условиями синтеза являются [111]:

- свежеприготовленные гели и реакционноспособные исходные соединения;
- высокие pH;
- низкотемпературные гидротермальные условия и низкое давление;
- пересыщение компонентов геля, ведущее к образованию зародышей большого числа кристаллов.

В синтезе, как правило, участвуют многие взаимосвязанные переменные, такие как температура нагрева, порядок смешения реагентов, pH, скорость и направление перемешивания. Поэтому эти параметры должны

четко контролироваться с учетом кинетических факторов, чтобы избежать осаждение других более стабильных фаз. По этим причинам процедуры синтеза опираются на эмпирические знания [112].

В различных патентах [113–115] описан синтез, который чаще всего осуществляется гидротермальным методом, теплоотдача проводится способом «традиционного нагрева», например электрической печи или песочной бани. Автор работы [116] описывает способ нагрева с помощью микроволновой печи, в результате чего достигается оптимизация времени синтеза до 8 часов в связи с более быстрым и равномерным нагревом.

Также существует противоречие относительно необходимости перемешивания смеси. Результаты некоторых работ [117, 118] описывают увеличение массо- и теплообмена, а также избежания срастания кристаллов, согласно другим — перемешивание не рекомендуется, чтобы избежать дестабилизации системы и появления нежелательных фаз. Как утверждают авторы [119, 120] последовательность же загрузки реагентов может быть различной.

В работах [121,122] предлагается вводить различные затравки: порошкообразные цеолиты, глины, зародышеобразующие растворы. В одном из вариантов затравку предлагается вводить в исходную смесь, в другом — во время гелеобразования или даже в начале стадии старения геля.

В России крупнотоннажного производства цеолитов типа LSX нет, а научные работы, которые проводятся по синтезу цеолита LSX не носят системный характер. Не смотря на ранее изученные закономерности синтеза цеолита LSX, сведения о влиянии условий синтеза на дисперсность его кристаллов, которая оказывает большое влияние на эффективность использования цеолита в адсорбции и катализе, ограничены.

#### **1.4.1. Влияние условий старения гидрогеля на синтез высокодисперсных цеолитов типа FAU**

В работах [123, 124] достаточно подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности гидротермальной кристаллизацией щелочных силикаалюмогидрогелей. Размер кристаллов цеолитов является существенным параметром, влияющим на эффективность катализа, адсорбции и ионного обмена, более мелкодисперсные образцы способствуют меньшему образованию кокса, быстрой диффузии и большей площади внешней поверхности.

Для регулирования дисперсности кристаллов применяют метод старения гелей — длительного выдерживания алюмосиликатного геля, позволяющий варьировать размеры кристаллов цеолитов в широких пределах. При увеличении длительности периода старения одного и того же геля размер кристаллов цеолита уменьшается [125].

Различные влияния старения на синтез уже были исследованы и описаны для некоторых цеолитов, в первую очередь для цеолитов A [126]. Считается, что старение играет важную роль в синтезе цеолита Y, особенно для подавления отличных от FAU фаз. Также уже были получены более мелкие кристаллы цеолита типа Y с использованием различных методов, в которых процесс старения является важным инструментом [127]. Однако, проведенные испытания не учитывают некоторых важных моментов. Например, не были исследованы эффекты старения при температурах ниже комнатной и связь старения с составом реакционной смеси. Кроме того, изменения размера кристаллов при старении геля контролировались только с учетом среднего диаметра кристаллов, наблюдаемые с помощью СЭМ, в то время как возможные изменения в распределении по размерам кристаллов были упущены.

#### 1.4.2. Влияние температуры и продолжительности старения гидрогеля.

На данный момент информации о стадии зародышеобразования и процессе роста кристаллов цеолитов в течение первых нескольких часов кристаллизации даже для самых простых цеолитов, не достаточно. Поскольку события на ранних стадиях имеют решающее значение для проведения последующей кристаллизации, детальное понимание этих явлений крайне желательно для улучшения структурного и морфологического контроля синтеза этих важных материалов [128].

В работе [129] показаны результаты исследования влияния температуры старения геля на кристаллизацию цеолита RHO. Авторы обнаружили, что увеличение температуры выдержки алюмокремнегеля от комнатной до 55° С влияет на чистоту и размер образующихся кристаллических фаз цеолитов. Увеличение времени старения геля привело к сокращению времени индукции и как следствие повлияло на дисперсность и чистоту образцов, а также распределение их по размеру.

Авторы [130] сообщили, что период индукции цеолитов X и NaPc сокращается, а выход цеолита X увеличивается за счет увеличения времени старения геля.

Согласно исследованию, описанному в [131], оптимальное время старения геля составляет 18 часов. Согласно предложенной методике, были синтезированы цеолиты с максимальной степенью кристалличности и соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  равным 1,72.

Синтез мелкокристаллического цеолита LTA представлен в статьях [132, 133]. Авторами [133] после 3 дневной выдержки при комнатной температуре, были получены одиночные кристаллы цеолита A размером 40-80 нм, которые впоследствии были внедрены в аморфный гель. В процессе дальнейшего созревания при комнатной температуре, образовалась коллоидная суспензия наноразмерных кристаллов цеолита.

В работе [132] описано влияние различных температур старения геля (от  $-20$  до  $40^{\circ}\text{C}$ ) и времени старения геля (7–21 день) на размер и кристаллическую структуру синтезируемых цеолитов. Обнаружено, что выдержка гелей в течение 2 недель при  $40^{\circ}\text{C}$  уменьшает размер частиц на 59% по сравнению с частицами, образованными из несостаренных гелей, а выдержка в течение 2 недель при  $8^{\circ}\text{C}$  — на 95%. Автор предположил, что температура ниже  $0^{\circ}\text{C}$  приводит к спинодальному распаду, при котором исчезает барьер нуклеации, в результате чего образуется большое количество зародышей. Также обнаружено, что снижение температуры выдержки геля с  $40$  до  $0^{\circ}\text{C}$  приводит к укрупнению синтезируемого цеолита, что объясняется явлением созревания Оствальда. Кроме того, в ходе исследования были получены результаты, указывающие на образование 27% примесной фазы цеолита X при выдержке геля в течение 2 недель при  $40^{\circ}\text{C}$ , в то время как при  $-8^{\circ}\text{C}$  образовывалось только 2% цеолита типа X.

Особое внимание исследователей привлекла проблема влияния выдержки алюмокремнегеля на свойства синтезируемых кристаллов цеолита типа Y. В работе [134] показана зависимость размеров цеолита NaY, а также их распределения, кристалличности и силикатного модуля от условий проведения выдержки. С уменьшением температуры кристаллы цеолита уменьшались, а отношение Si/Al увеличивалось.

В другой работе [135], посвященной цеолиту NaY, изменения параметров, таких как размер кристаллов, распределение их по размеру, степень кристалличности и отношение Si/Al, со временем старения контролировали в течение различных периодов времени (0–432 ч.) при  $251^{\circ}\text{C}$  и  $41^{\circ}\text{C}$  в двух гелевых композициях. Было установлено, что более низкая температура способствовала образованию более мелких кристаллов цеолита, эффект в значительной степени проявлялся в более щелочном геле. Более равномерное распределение кристаллов наблюдалось при выдерживании образцов в течение коротких периодов времени, что по мнению автора связано с реорганизацией геля, что приводит к образованию гомогенных

зародышей при старении. С увеличением периода старения, однородность кристаллов снижается.

В работе [136] гели были подвержены старению в течение 0, 24, 48 и 72 часов при комнатной температуре. Было установлено, что оптимальное время выдержки, при котором достигается максимальная степень кристалличности синтезируемого цеолита NaX, составляет 24 часа. При этом продолжительность высокотемпературной кристаллизации сократилась с 3 часов до получаса. Из гелей, подверженных более продолжительному старению, был получен более мелкодисперсный цеолит. Также было установлено влияние состава гелевой композиции на синтезируемые структуры. Авторы предполагают, что полученные результаты объясняются изменением коллоидной структуры геля в процессе выдержки, в котором происходит образование зародышей кристаллов. Они связывают это явление с процессом перегруппировки: мелкие частицы, которые были растворены при старении геля в соответствии с законом Оствальда-Томсона, крупные же частицы переносятся по поверхности и увеличивают расстояние между друг другом.

Размер кристаллов цеолитов определяется относительными скоростями двух конкурирующих явлений, происходящих во время синтеза, а именно зарождения и роста кристаллов. Чем выше скорость нуклеации, тем меньше полученные кристаллы цеолита. В процессе установления относительных скоростей зарождения и роста принимают участие несколько параметров. Изменение этих параметров может привести к изменению размеров образуемых кристаллов цеолита. Известно, что скорости как зарождения, так и роста уменьшаются при понижении температуры. Поскольку скорость роста, по-видимому, изменяется сильнее, чем скорость нуклеации с температурой, при понижении температуры происходящее снижение скорости нуклеации остается менее значительным, что приводит к получению более мелких кристаллов цеолита [137]. Старение смеси синтеза до кристаллизации является распространенным методом, используется для

получения кристаллов требуемого размера. Кроме того, выдержка геля может способствовать процессу зарождения. Предполагается, что скорость нуклеации значительна при комнатной температуре, в то время как скорость роста незначительна, и ядра бездействуют, пока температура не повысится. Таким образом, старение при относительно низких температурах может привести к увеличению числа ядер, что, в свою очередь, позволяет получать более мелкие кристаллы цеолита.

В литературе есть описания методов приготовления цеолитов LSX, включающих стадию выдержки алюмокремнегелей перед высокотемпературной кристаллизацией. В предлагаемых выше способах, старение геля проводят обычно в температурном интервале от 30° С до 70° С в течение 10–24 часов. В то же время сведения носят весьма отрывочный характер и не описывают непосредственное влияние условий старения гелей на размеры образуемых структур.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методика синтеза высокодисперсного цеолита NaKLSX

В данной работе синтезировались образцы высокодисперсного цеолита LSX по способам, разработанным в ИНК РАН [138]. Принципиальная схема получения приведена на рисунке 8.

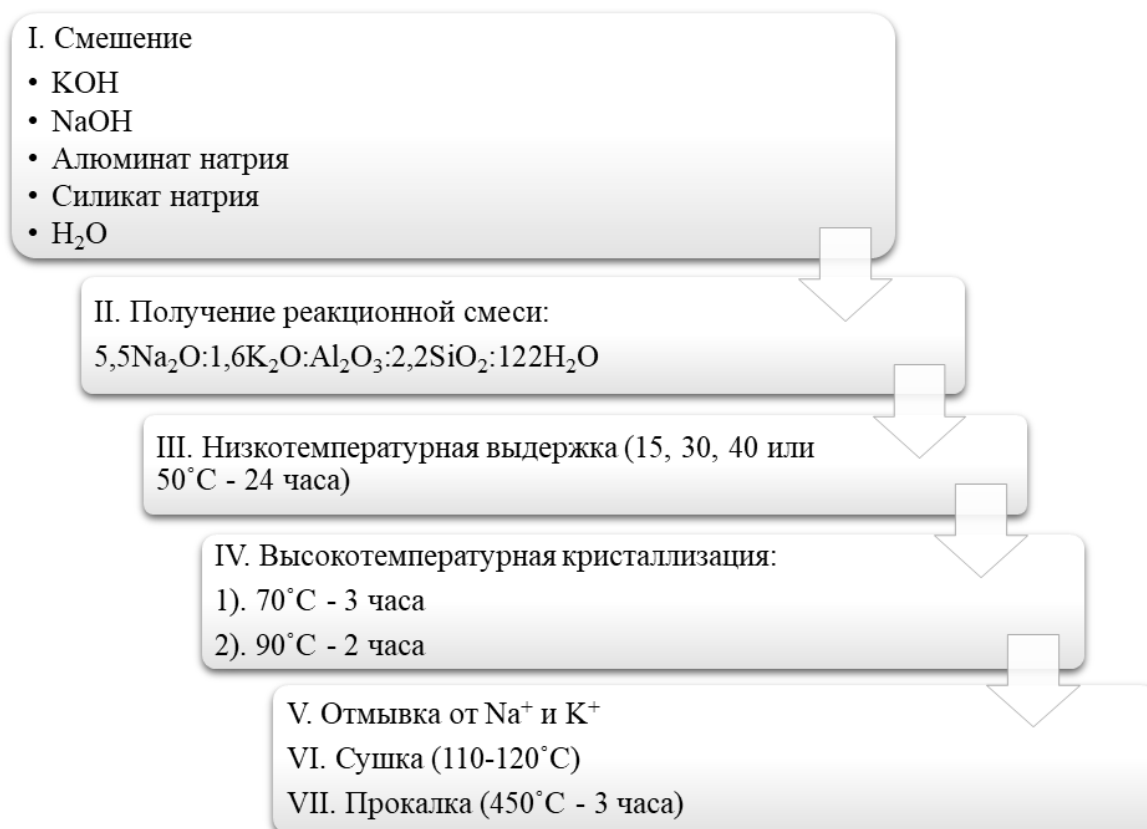


Рисунок 8. Принципиальная схема синтеза цеолита NaKLSX

В качестве источника для синтеза кристаллов цеолита NaKLSX, был использован аморфный щелочной алюмокремнегель следующего состава:  $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:2,2\text{SiO}_2:122\text{H}_2\text{O}$ . Эксперименты проводили в стеклянной колбе объемом 500 мл. В колбу засыпались по 171,6 г NaOH и 143,91 г KOH, и заливали дистиллированной водой, тщательно перемешивали стеклянной мешалкой. Затем при постоянном перемешивании добавляли 300 мл раствора алюмината натрия, с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}=310$  г/л,  $\text{Al}_2\text{O}_3=264,68$  г/л и 323 мл раствора силиката натрия, с концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}=108,5$  г/л,  $\text{SiO}_2=318,2$  г/л. Полученная суспензия гомогенизировалась с помощью стеклянной мешалки и в закрытом состоянии выдерживалась при



15, 30, 40 и 50° С в течение 24, 48 и 72 ч, а затем проводили высокотемпературную кристаллизацию в термостате на первом этапе при 70° С в течении 3 ч, на втором — при 98° С в течении 2 ч.

После окончания кристаллизации полученный цеолит охлаждали, отделяли твердую фазу от маточного раствора. Твердую фазу промывали дистиллированной водой (до рН=7–8 промывной воды), сушили при 110–120°С и прокаливали при 450° С в течение 3 ч.

## **2.2. Методики исследования свойств синтезируемых цеолитов LSX**

### **2.2.1. Определение химического состава цеолитов**

#### **Подготовка цеолитов.**

Перед проведением процедуры определения химического состава синтезированных цеолитов, образцы были переведены в раствор. Растворение осуществлялось в плавиковой и серной кислотах.

В платиновые чашки помещали около 0,4 г пробы. Навески увлажняли несколькими каплями дистиллированной воды, затем в чашки приливали 15 мл плавиковой и 2 мл серной кислот, после чего досуха упаривали на песочной бане до прекращения выделения белых паров. После охлаждения приливали 12,5 мл соляной кислоты, разбавленной 1:2 и чашки нагревали до полного растворения солей. Растворы количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

#### **Определение содержания алюминия в цеолитах.**

В коническую колбу на 100 мл отбирали 10 мл рабочего раствора, приливали по 10 мл трилона Б и уротропина. Колбу кипятили в течение 7 минут, охлаждали, а затем титровали раствором уксуснокислого свинца в присутствии нескольких кристаллов ксиленового оранжевого до перехода окраски из винно-красной в сиреневую.

Содержание алюминия в пересчете на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вычисляли по формуле:

$$Al_2O_3 = \frac{(a - b * d) * T * V_1 * 100}{g * V_2}, \%$$

Где а — объем раствора трилона Б, мл;

$b$  — объем раствора уксуснокислого свинца, затраченный на титрование, мл;

$d$  — коэффициент нормальности раствора ацетата свинца;

$T$  — титр раствора трилона Б по  $Al_2O_3$ , г/мл;

$V_1$  — объем, в котором растворена навеска пробы, мл;

$V_2$  — аликвотная часть анализируемого раствора, взятая на титрование, мл;

$g$  — навеска пробы в расчете на абсолютно сухое вещество, г.

### **Определение содержания натрия и калия в цеолитах.**

Определение содержания натрия и калия в цеолитах проводили методом пламенной фотометрии на приборе типа «ПФА». Прибор готовили к работе согласно инструкции. Нулевую точку шкалы устанавливали по дистиллированной воде, стопроцентную точку шкалы устанавливали по эталонному раствору гидроксида натрия или калия. Снимали показания эталонных растворов и холостого опыта. Строили калибровочный график зависимости показаний прибора от концентрации щелочного металла в исследуемом растворе. По калибровочному графику определяли концентрации щелочного металла в анализируемом растворе в г/мл.

Процентная концентрацию щелочного металла (% масс. в пересчете на оксид) рассчитывали по формуле:

$$Me_2O = \frac{(a * 10^{-6} * n * 100)}{g}, \% \text{ масс}$$

Где  $a * 10^{-6}$  — концентрация щелочного металла в анализируемом растворе, найденная по калибровочному графику, г/мл;

$g$  — навеска, г;

$n$  — коэффициент разбавления.

### **Определение содержания кремния весовым методом.**

0,5 г анализируемого образца помещали в платиновый тигель, прибавляли 3 г соли карбоната калия и карбоната натрия и 1 г буры, прикрыв тигель крышкой, нагревали его в муфельной печи до полного сплавления

образца. Расплавленную массу осторожно разливали по стенкам тигля. После охлаждения тигель помещали в платиновую или фарфоровую чашку, наливали 20–30 мл соляной кислоты с концентрацией 10 %, нагревали на водяной бане (при этом  $\text{SiO}_2$  переходит в трудно растворимую форму), выпаривали до получения сухого остатка. Затем пробу дополнительно обрабатывали два раза по 5 мл концентрированной соляной кислотой с выпариванием после каждой обработки. Затем осадок смачивали концентрированной соляной кислотой и оставляли чашку на холоду на 20–30 минут, после чего приливали 50–60 мл кипящей соляной кислоты и перемешивали. После остужения осадок фильтровали через обеззоленный фильтр, промывали 3–5 раз горячей водой, проверяли полноту отмывки осадка от ионов хлора. Фильтр с осадком переносили в платиновый тигель и озоляли.

Содержание кремния в пересчете на  $\text{SiO}_2$  в % масс. в исходном образце вычисляли по формуле:

$$\text{SiO}_2 = \frac{g_2}{g_1} * 100, \% \text{ масс}$$

Где  $g_2$  – масса прокаленного осадка, г;

$g_1$  – навеска образца с учетом ППП, г.

За результат анализа брали среднее арифметическое между двумя параллельными определениями, расхождение между которыми не должно превышать 2 % отн.

### **2.2.2. Исследование фазового состава, дисперсности и морфологии кристаллов высокодисперсных цеолитов LSX**

#### **Фазовый состав**

Фазовый состав цеолитов определяли рентгенофазовым (РФА) методом на дифрактометре Ultima IV «Rigaku» в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$  излучении в области углов от 3 до 50 по  $2\theta$  с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 2 с. Рентгенограммы идентифицировали по известным дифракционным данным. Относительная степень

кристалличности (ОСК) оценивалась по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков. Рентгенофазовый анализ проводился в программе PDXL сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2.

### **Дисперсность**

Дисперсность синтезируемых цеолитов изучали с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analyzette 22 NanoТес. Для определения размеров частиц порошкообразного цеолита использовали дифракцию (рассеяние) лазерного излучения ( $\lambda=680$  нм) на частицах дисперсной фазы, распределенных в дисперсионной среде.

### **Морфология**

Морфологию кристаллов цеолита изучали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490 LV, ускоряющее напряжение 20–30 кВ, использованные увеличения — 500, 2000, 5000 и 10000 раз. Отображение, обработка и сохранение результатов измерения проводились в программе SEM Control User Interface.

### **2.2.3. Определение предельных адсорбционных ёмкостей адсорбентов по парам воды, н-гептана и бензолу**

Метод основан на определении величины полного насыщения адсорбента, сконденсировавшимся парами адсорбата (воды, н-гептана или бензола) в стандартных условиях испытания (при 20-23° С).

#### **Подготовка к испытанию**

От пробы адсорбента отбирали навеску массой 2–3 г, помещали в тигель и прокаливали в муфельной печи при температуре 450–500° С в течении 3-х часов. При температуре не ниже 300° С катализатор выгружали в пробирку, плотно закрывали резиновой пробкой и охлаждали до комнатной температуры.

Приготовление растворов:

- 1). 50 % н-гептана и 50% вазелинового масла;
- 2). 50 % бензола и 50 % вазелинового масла

Растворами заполняются эксикаторы до уровня 10 мм ниже фарфоровой поставки (200 см<sup>3</sup>).

### **Проведение испытания**

Перед испытанием верхний слой адсорбента из пробирки ссыпали. В предварительно взвешенные бюксы с хорошо притёртыми крышками брали по 2 навески катализатора в количестве 0,1–0,3 г (насыпаются в бюксы тонким слоем).

Все операции по пересыпки адсорбента и взвешиванию производили быстро, сразу плотно закрывая бюксы и пробирку во избежание частичной дезактивации цеолита за счёт поглощения влаги из воздуха. Бюксы с навесками без крышек ставили на подставки в эксикаторы, после чего эксикаторы плотно закрывали крышкой.

Для определения адсорбционной ёмкости по воде  $A(\text{H}_2\text{O})$ , одновременно в эксикатор с кислотой ставили бюкс с 2–3 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После испытания в бюксе оставалось несколько капель воды.

Навески катализатора выдерживались в эксикаторе не менее 18-ти часов, при температуре в помещении  $21 \pm 3^\circ \text{C}$ , после чего бюксы закрывали крышками и взвешивали с погрешностью не более 0,0002 г.

Результаты  $A(\text{H}_2\text{O})$ ,  $A(\text{C}_6\text{H}_6)$  и  $A(\text{n-C}_7\text{H}_{16})$  см<sup>3</sup>/г, рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{C}{M * d}$$

где  $C$  – изменение массы навески образца за испытание в г.;

$M$  – масса навески прокаленного образца до испытания, в г.;

$d$  – плотность ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ), в г/см<sup>3</sup>.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1. Влияние температуры старения гидрогеля до кристаллизации на получение высокодисперсных цеолитов NaKLSX

Синтез цеолита LSX осуществляли из реакционной смеси следующего состава:  $5,5\text{Na}_2\text{O}:1,65\text{K}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:2,2\text{SiO}_2:122\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$  и  $98^\circ\text{C}$  в течение 3 ч и 2 ч, соответственно. Для получения мелкокристаллического образца, перед высокотемпературной кристаллизацией проводили низкотемпературную выдержку реакционной смеси при  $15, 30, 40$  или  $50^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. После окончания синтеза твердую фазу отделяли от маточного раствора, отмывали от избытка щёлочи до  $\text{pH} \sim 7,0\text{--}8,0$  и высушивали при  $110\text{--}120^\circ\text{C}$ , затем прокаливали при  $450^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. В результате были синтезированы образцы; NaKLSX-1 ( $15^\circ\text{C}$ ), NaKLSX-2 ( $30^\circ\text{C}$ ), NaKLSX-3 ( $40^\circ\text{C}$ ) и NaKLSX-4 ( $50^\circ\text{C}$ ).

#### 3.1.1. Исследование влияния температуры старения гидрогеля до кристаллизации на химический и фазовый состав высокодисперсного цеолита NaKLSX

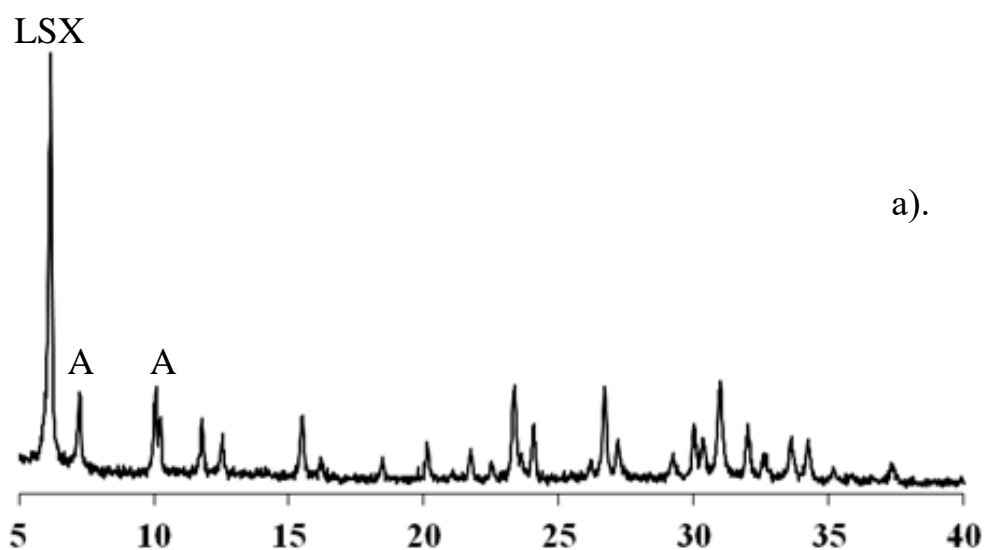
Химический состав синтезированных образцов высокодисперсного цеолита типа LSX приведен в таблице 4. Содержание натрия и калия, в пересчете на оксиды, в полученных образцах цеолита составляет  $15,9\text{--}16,6$  и  $6,5\text{--}6,9$  % масс. соответственно.

Таблица 4. Химический состав синтезированных образцов высокодисперсного цеолита NaKLSX

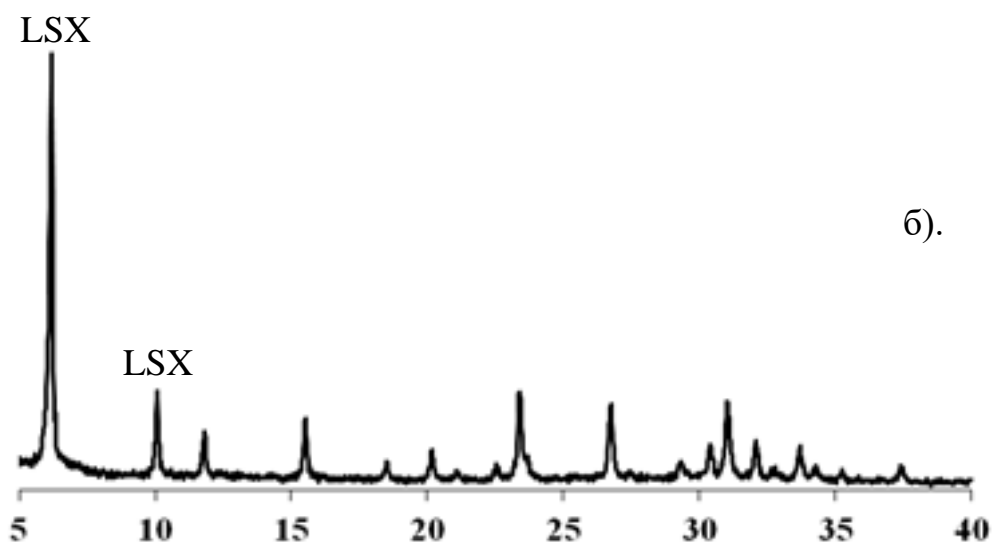
Образец	Химический состав образцов, %масс		
	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
NaKLSX-1	15,9	6,9	35,0
NaKLSX-2	16,1	6,7	33,0
NaKLSX-3	16,6	6,5	35,0
NaKLSX-4	16,0	6,8	34,0

Из представленных в таблице 4 результатов видно, что по своему химическому составу все образцы близки.

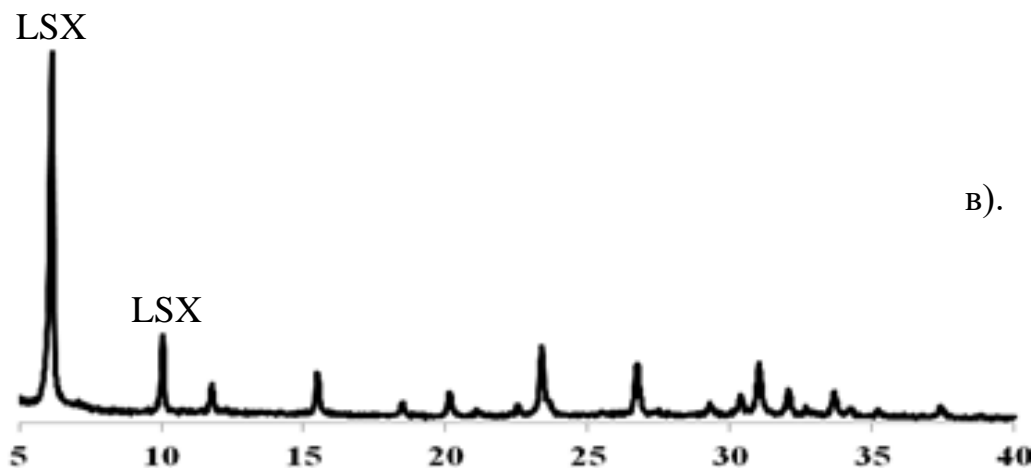
По данным РФА (рисунок 9) образцы цеолита NaKLSX №2–4; имеют степень кристалличности, близкую к 100% отн. В тоже время данные РФА показывают, что образец NaKLSX-1; имеет степень кристалличности, 80% отн., так как присутствует примесная фаза цеолита А. Таким образом, установлено, что снижение температуры старения гидрогеля при синтезе цеолита NaKLSX приводит к появлению фазы цеолита типа А до 20% масс. Что согласуется с литературными данными [139].



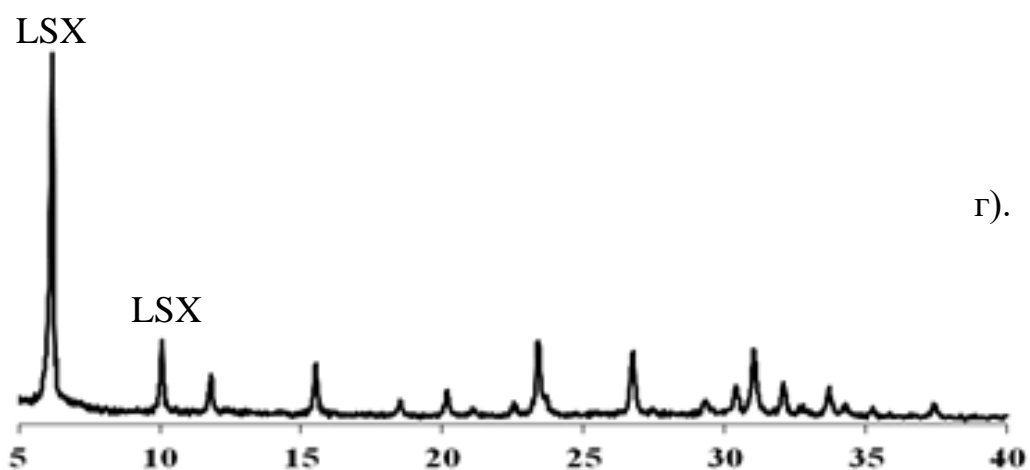
а).



б).



в).



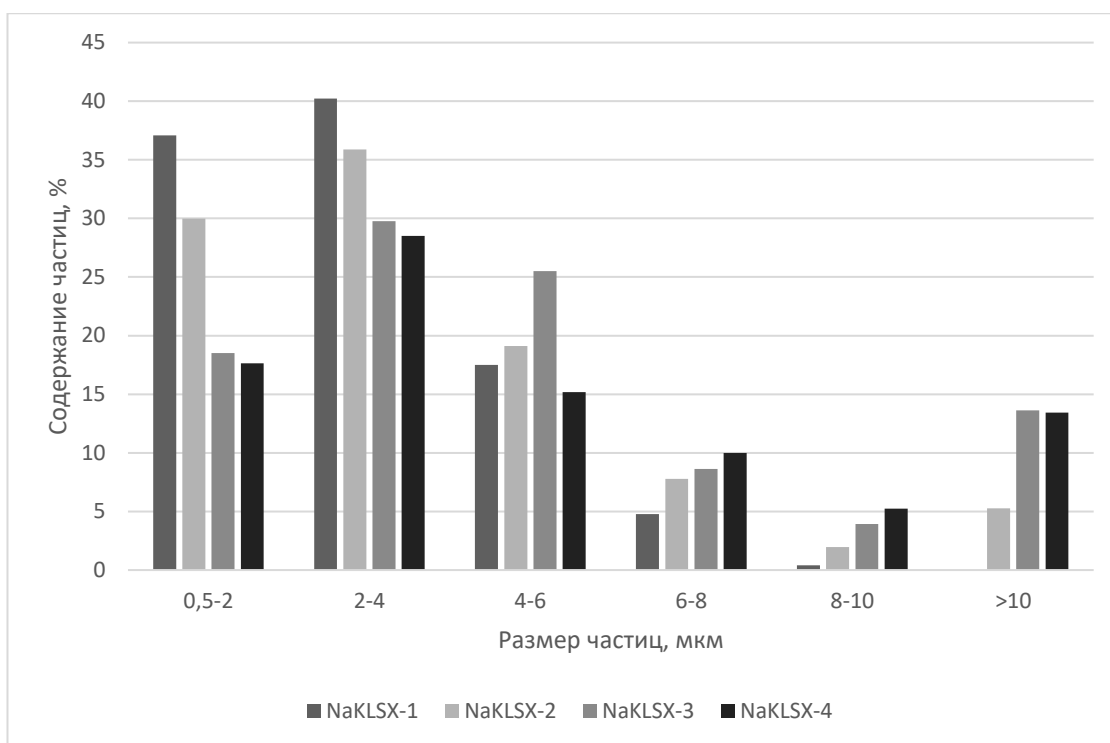
г).

Рисунок 9. РФА кристаллов цеолита NaKLSX (а — NaKLSX-1; б — NaKLSX-2; в — NaKLSX-3; г — NaKLSX-4)

### 3.1.2. Исследование влияния температуры старения гидрогеля до кристаллизации на дисперсность и морфологию кристаллов высокодисперсного цеолита NaKLSX

На гистограмме 1 приведены результаты изучения дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX. Основная часть кристаллов имеет размеры в интервале от 0,5 до 10,0 мкм.

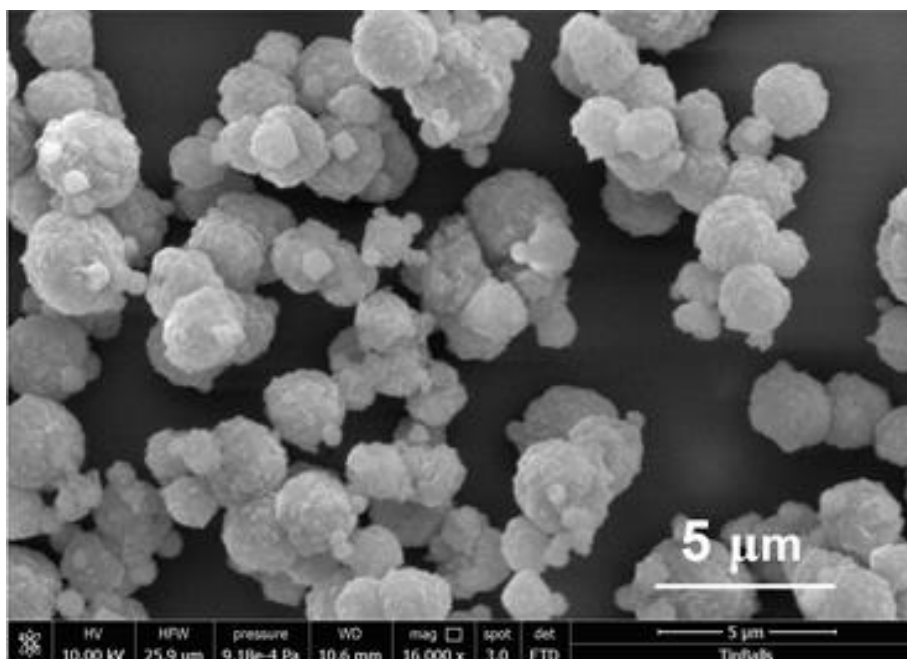




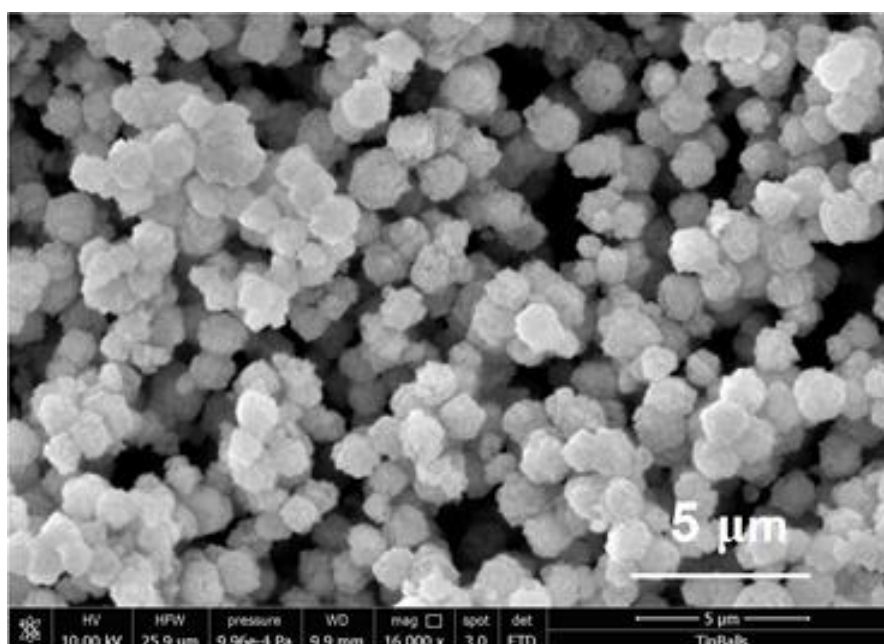
Гистограмма 1. Распределение частиц по размерам образцов, полученных кристаллизацией реакционных смесей, различающихся температурой старения геля.

Из результатов исследования можно сделать вывод, что чем выше температура предварительной выдержки цеолита, тем более крупнодисперсные частицы цеолита синтезируются. Так, средний размер частиц, синтезированных при 40 и 50° С равны соответственно 5,0 и 5,1 мкм. В тоже время, снижение температуры старения геля приводит к снижению размера частиц в 1.5–1.7 раза.

Результаты изучения морфологии кристаллов цеолита для образцов NaKLSX-4 и NaKLSX-2 с помощью сканирующей электронной микроскопии при увеличении в 16000 раз приведены на рисунке 10.



а).



б).

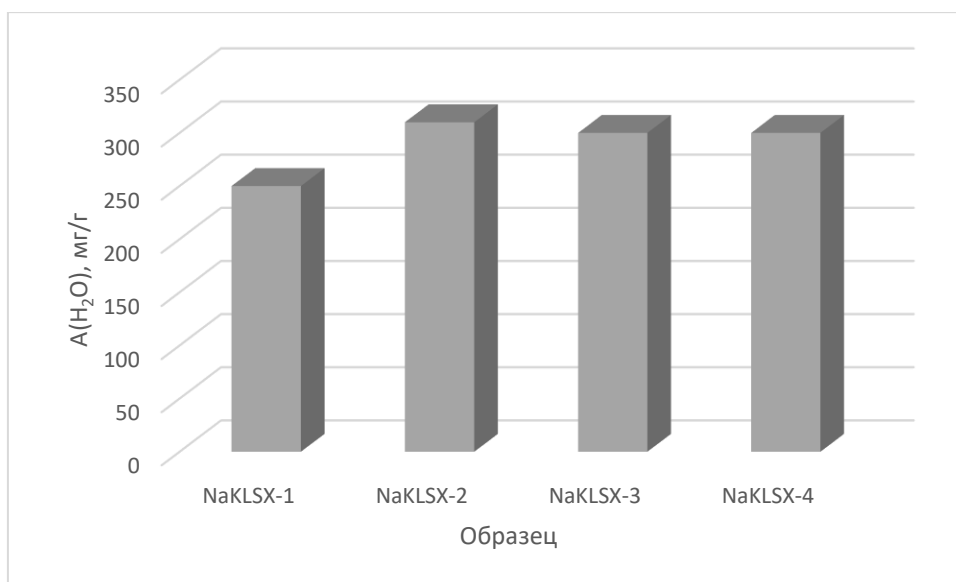
Рисунок 10. Электронно-микроскопические снимки цеолита NaKLSX  
увеличение в 16000 раз (а — крупнодисперсный, NaKLSX-4);  
б — мелкодисперсный, NaKLSX-2)

Видно, что частицы крупнодисперсного (Рисунок 10а) и мелкодисперсного (Рисунок 10б) цеолита имеют форму близкую к сферической и представляют собой сростки более мелких кристаллов. При

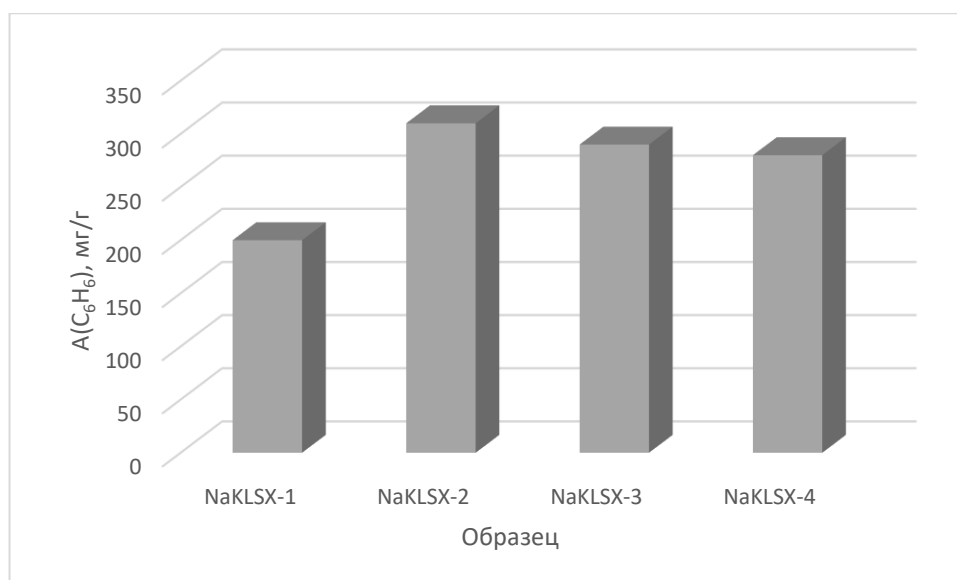
этом увеличение в 16000 раз показало, что на рисунке 10 б частицы цеолита имеют существенно меньшие размеры, таким образом в условиях старения гидрогеля при 30° С, 24 ч был синтезирован образец высокодисперсного цеолита NaKLSX.

### 3.1.3. Исследование влияния дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX на их адсорбционные емкости по парам воды, н-гептана и бензола

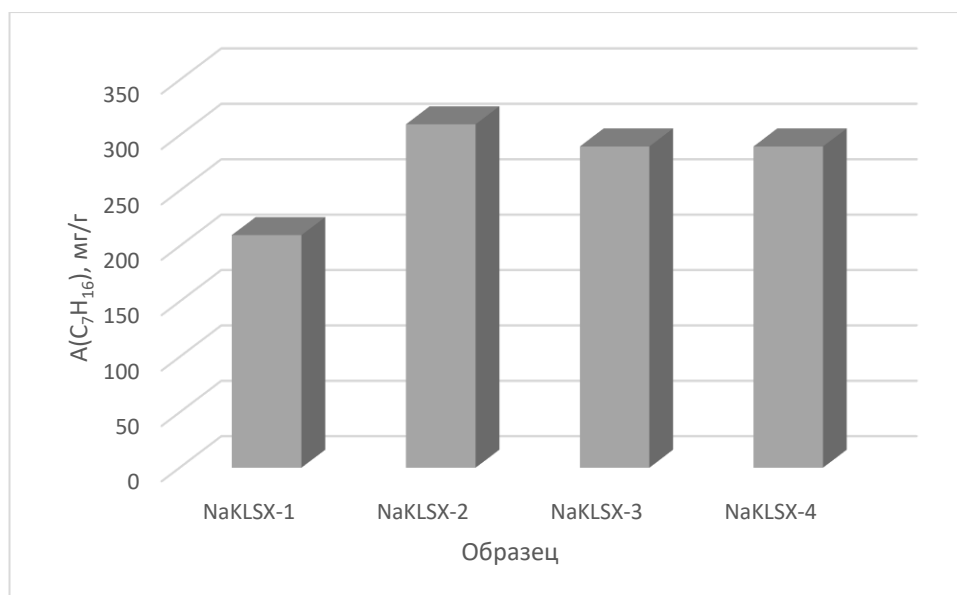
Результаты изучения влияния температуры старения геля, на адсорбционные характеристики образцов после кристаллизации представлены в гистограммах 2–4.



Гистограмма 2 адсорбционных емкостей A(H<sub>2</sub>O) образцов цеолита



Гистограмма 3 адсорбционных емкостей  $A(C_6H_6)$  образцов цеолита



Гистограмма 4 адсорбционных емкостей  $A(C_7H_{16})$  образцов цеолита

Видно, что у образцов 2–4 равновесные адсорбционные емкости по парам воды близки по своим значениям, небольшое снижение адсорбционных емкостей по парам бензола и гептана связано, скорее всего, с появлением более крупных сростков кристаллов. Низкие адсорбционные характеристики у образца 1 объясняются появлением в его составе примесной фазы цеолита А.

### **3.2. Влияние продолжительности старения гидрогеля до кристаллизации на синтез и свойства высокодисперсных цеолитов NaKLSX**

Изучение влияния продолжительности старения гидрогеля до кристаллизации на характеристики высокодисперсных образцов цеолита LSX, проводили при выдержке геля в течение 24, 48 и 72 ч при оптимальной температуре в 30° С. Полученные образцы NaKLSX-5 получали в результате старения гидрогеля в течение 48 часов, NaKLSX-6 в течение 72 ч.

#### **3.2.1. Изучение влияния продолжительности старения гидрогеля на химический и фазовый состав высокодисперсного цеолита NaKLSX**

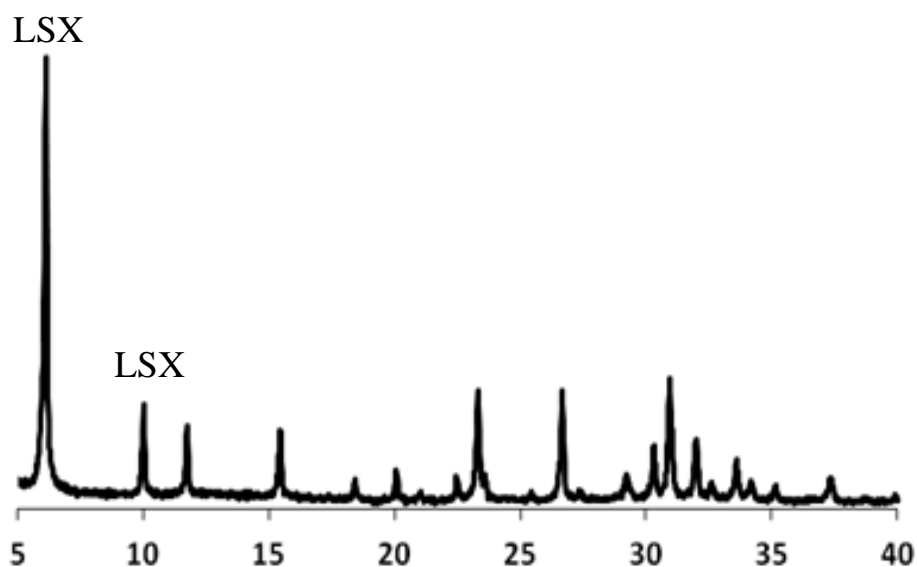
В таблице 5 приведены результаты изучения химического состава синтезированных в различных условиях образцов цеолита типа LSX.

Таблица 5. Химический состав синтезированных в различных условиях образцов порошкообразного цеолита NaKLSX

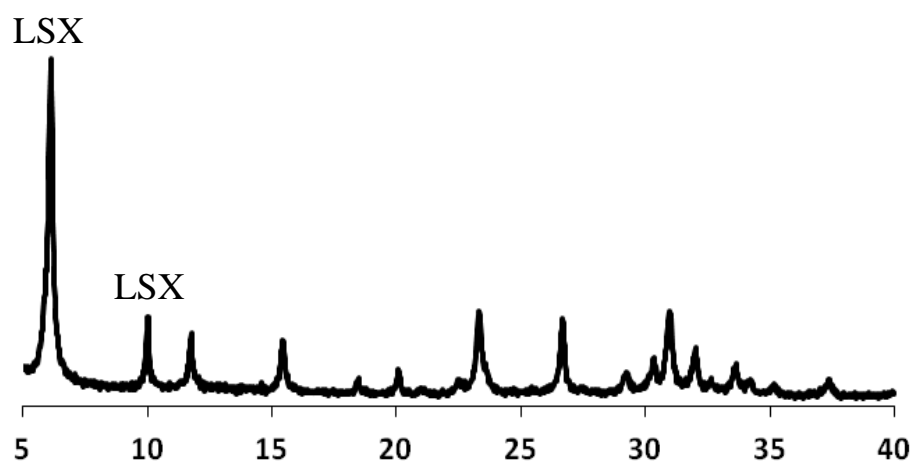
Образец	Химический состав образцов, %масс		
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
NaKLSX-2	16,1	6,7	33,0
NaKLSX-5	16,3	6,6	34,0
NaKLSX-6	16,8	6,5	35,0

Из представленных в таблице 5 результатов видно, что по своему химическому составу все образцы близки.

По данным РФА (рисунок 11) образцы цеолита NaKLSX синтезированные при выдержке гидрогеля 30° С в течении 48 и 72 ч имеют степень кристалличности, близкую к 100% отн.



а).

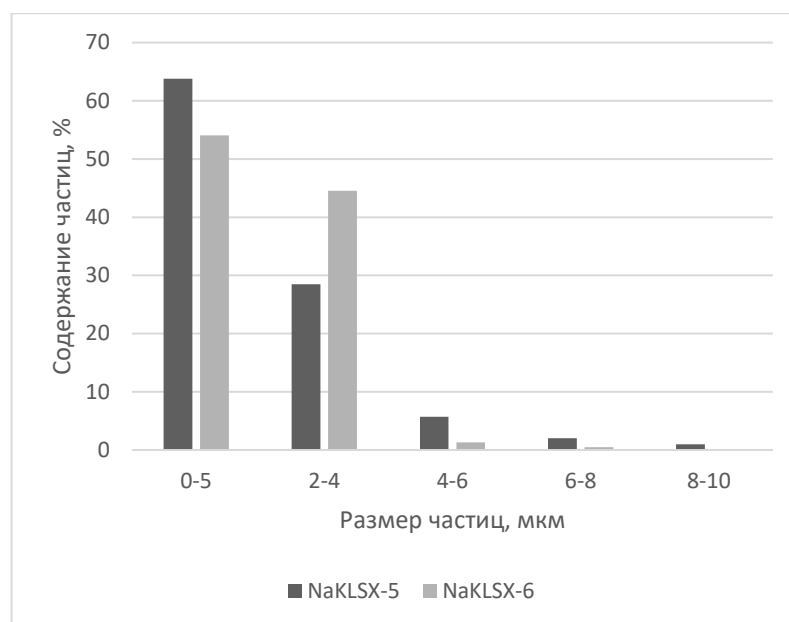


б).

Рисунок 11. РФА кристаллов цеолита NaKLSX синтезированных при 30 °С в течении 48 ч (а) и 72 ч (б) старения гидрогеля до кристаллизации.

### 3.2.2. Исследование влияния продолжительности старения гидрогеля на дисперсность и морфологию кристаллов цеолита NaKLSX

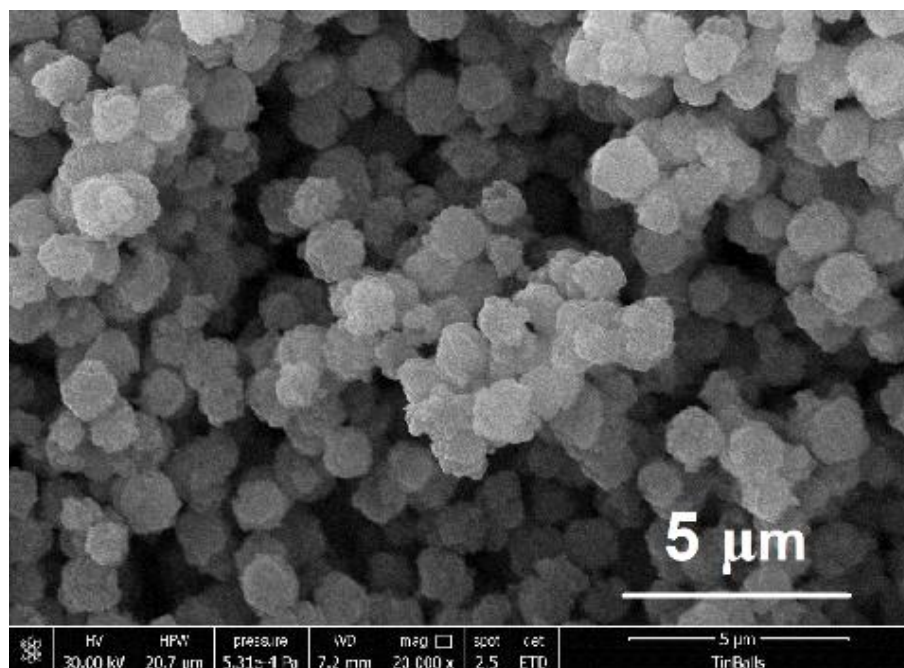
В гистограмме 5 приведены результаты изучения дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX. Основная часть кристаллов имеет размеры в интервале от 0,5 до 10 мкм.



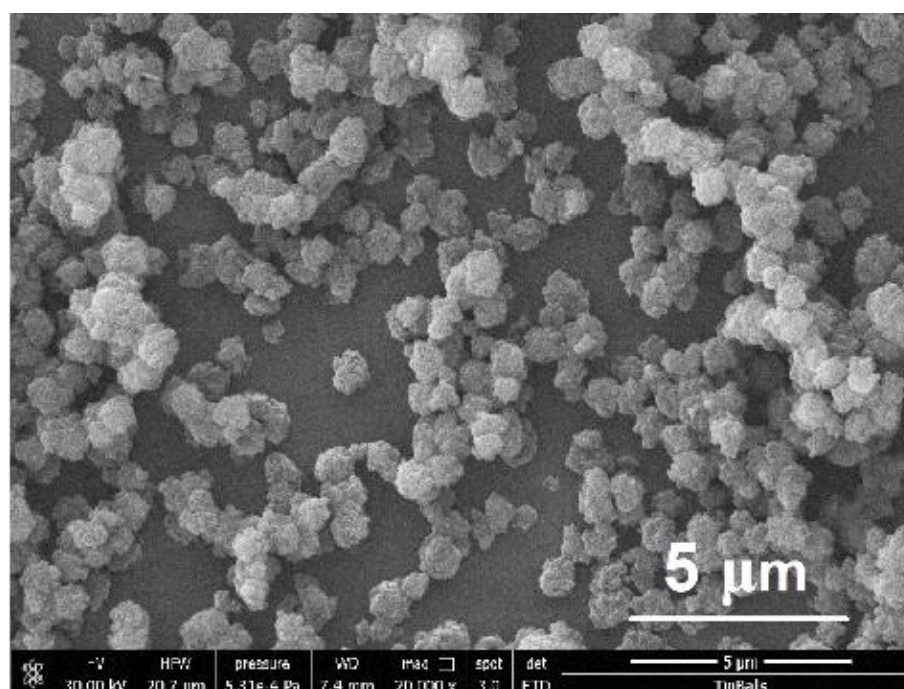
Гистограмма 5. Распределение частиц по размерам образцов, полученных кристаллизацией реакционных смесей, различающихся продолжительностью старения геля.

Обнаружено, что увеличение продолжительности старения геля приводит к синтезу цеолитов, средний размер кристаллов которых после 48 и 72 ч предварительной выдержки гелей составляет 2,3 и 1,9 мкм соответственно. Вероятно, увеличение времени выдержки способствует появлению большого числа зародышей кристаллов и, как следствие, приводит к формированию при кристаллизации более мелких кристаллов.

Результаты изучения морфологии кристаллов цеолита NaKLSX с помощью сканирующей электронной микроскопии приведены на рисунке 12.



а).



б).

Рисунок 12. Электронно-микроскопические снимки цеолита NaKLSX  
увеличение в 20000 раз (а — NaKLSX-5; б — NaKLSX-6)

Видно, что сферические частицы цеолита представляют собой сростки более мелких кристаллов.

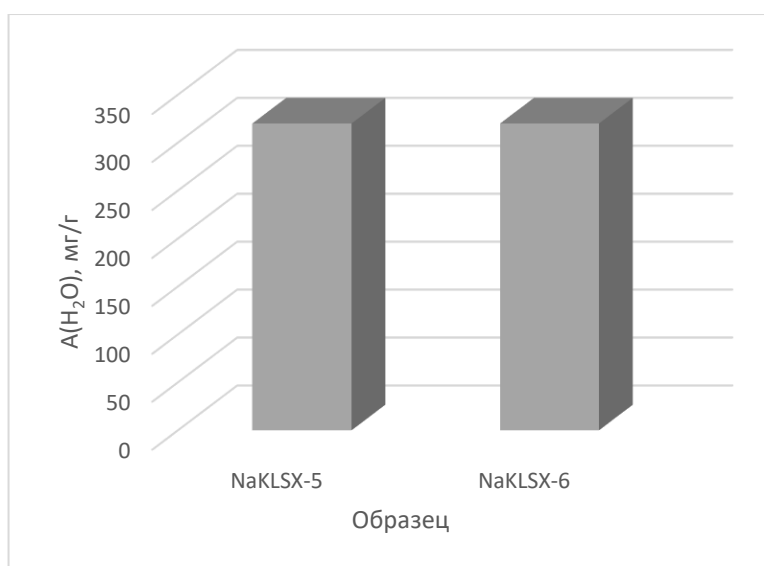
Таким образом, исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии подтверждают ранее полученные результаты при исследовании



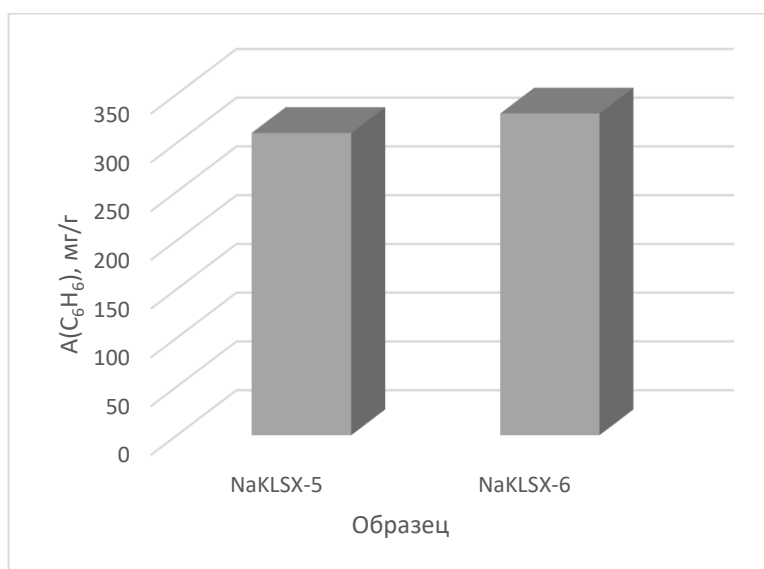
дисперсности образцов, что увеличение времени выдержки гидрогеля до кристаллизации способствует формированию высокодисперсных частиц цеолита LSX.

### 3.2.3. Исследование влияния дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX на их адсорбционные емкости по парам воды, н-гептана и бензола

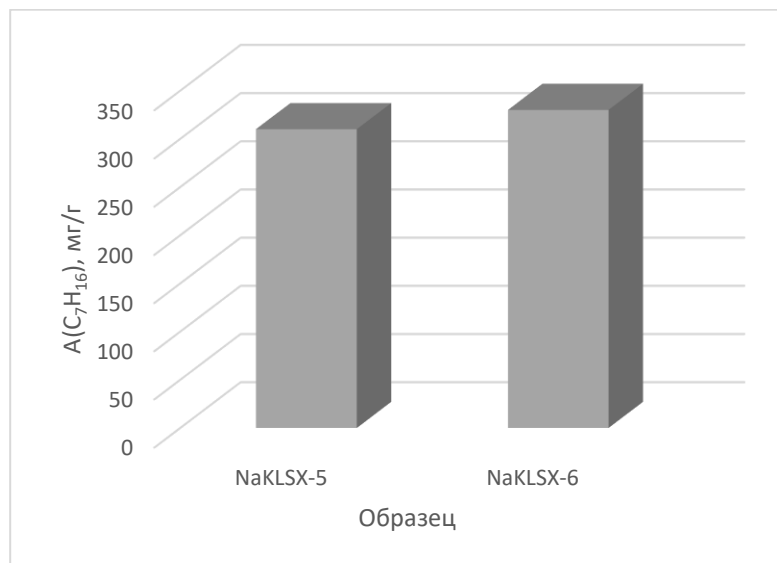
Результаты изучения влияния продолжительности старения геля, на адсорбционные характеристики образцов после кристаллизации представлены в гистограммах 6–8.



Гистограмма 6 адсорбционных емкостей  $A(\text{H}_2\text{O})$  образцов цеолита



Гистограмма 7 адсорбционных емкостей  $A(\text{C}_6\text{H}_6)$  образцов цеолита



Гистограмма 8 адсорбционных емкостей  $A(C_7H_{16})$  образцов цеолита

Видно, что у всех образцов при адсорбции небольших молекул воды равновесные адсорбционные емкости имеют близкие значения. При адсорбции более крупных молекул бензола и н-гептана наблюдается увеличение значений равновесной адсорбционной емкости у мелкодисперсных образцов цеолита, особенно для образца 6, вероятно из-за увеличения эффективной адсорбционной поверхности и уменьшения диффузионных ограничений, что связано с уменьшением размеров кристаллов.

#### **3.2.4. Изучение влияния дисперсности образцов цеолита NaKLSX на достижение во времени предельной адсорбционной емкости по парам воды и бензола.**

На рисунке 13 представлены графики достижения во времени предельной адсорбционной емкости по воде (рисунок 13а) и бензолу (рисунок 13б) у синтезируемых мелкодисперсных и крупнодисперсных образцов.

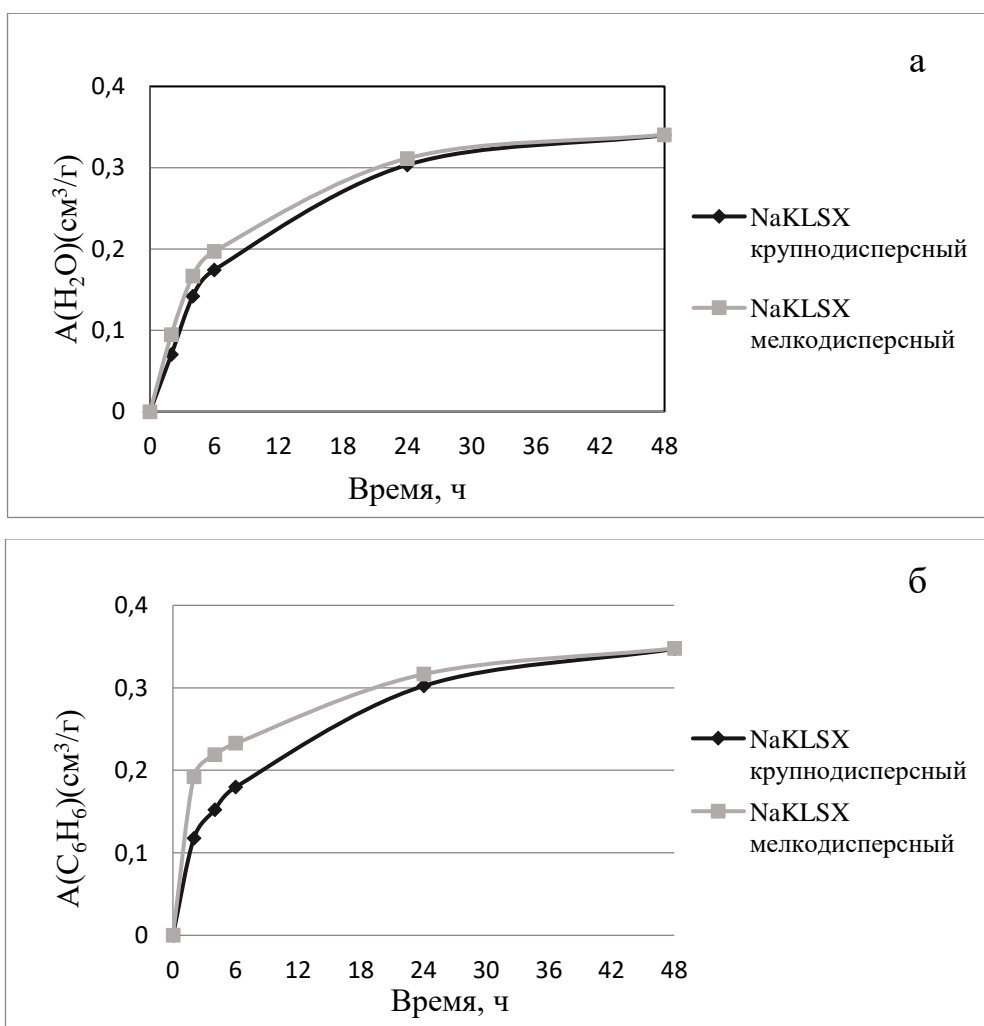


Рисунок 13 Зависимость достижения предельных адсорбционных емкостей (а) —  $A(\text{H}_2\text{O})$  и (б) —  $A(\text{C}_6\text{H}_6)$  от времени образцов цеолита LSX

Из представленных на рисунке 13(а) результатов следует, что при адсорбции небольших молекул воды все образцы показывают близкие значения, достижения во времени равновесной адсорбционной емкости. При адсорбции крупных молекул бензола (рис.13(б)) было обнаружено, что на мелкодисперсном цеолите LSX, бензол адсорбируется быстрее, чем на крупнодисперсном образце. Следовательно, в мелкодисперсном цеолите LSX из-за уменьшения диффузионных ограничений обеспечивается наибольшая доступность адсорбционных полостей цеолита для адсорбции крупных молекул бензола.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние температуры и продолжительности низкотемпературной выдержки щелочного гидрогеля до кристаллизации на физико-химические характеристики образующегося цеолита NaKLSX.

2. Установлено, что в результате старения гидрогеля при температурах ниже или равно  $30^{\circ}\text{C}$  существенно уменьшаются как размеры кристаллов, так и диапазон распределения их по размерам.

3. Определено, что увеличение продолжительности старения гидрогеля до кристаллизации с 24 ч до 72 ч приводит к получению высокодисперсного цеолита NaKLSX. Средний размер кристаллов после 24, 48 и 72 ч предварительной выдержки гелей составляет 3,7; 2,3 и 1,9 мкм, соответственно.

4. Обнаружено, что образцы мелкодисперсного цеолита LSX обладают более высокой адсорбционной способностью в адсорбции молекул бензола и н-гептана, из-за увеличения эффективной адсорбционной поверхности и уменьшению диффузионных ограничений.

5. Предложен способ регулирования дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX.

*Я подтверждаю, что изложенная  
работа мною лично и не нарушает  
интеллектуальные права третьих лиц*

*А.И.Иванов*

*Журикова Е. Д.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. R. T. Yang Gas Separation by Adsorption Processes / Boston: Butterworths, 1987. 632 p.
2. В. Н. Глупанов, Ю. И. Шумяцкий, Ю. А. Серегин, С. А. Брехнер Получение кислорода и азота адсорбционным разделением воздуха / Москва: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. 44 с.
3. D. M. Ruthven, S. Farooq, K. Knaebel. Pressure Swing Adsorption // New York.: VCH, 1994. 423 p.
4. Мельгунов М. С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / Москва: Калвис, 2009. 112 с.
5. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Москва: Колос, 2009. 183 с.
6. Патент US 6261344 / Jacques Labasque // PSA process using a faujasite zeolite containing metal cations as adsorbent. 23.08.1999.
7. Gunter H. K. Crystallization of low-silica faujasite ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2.0$ ) // Zeolites, 1987. № 7. P. 451–457.
8. Joshi V. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. V., Shiralkar V. P. Adsorption behavior of  $\text{N}_2$ , water,  $\text{C}_6$  hydrocarbons, and bulkier benzene derivative (TMB) on Na-X zeolite and its  $\text{K}^+$ -,  $\text{Rb}^+$ -, and  $\text{Cs}^+$ -exchanged analogues // Journal of Colloid and Interface Science, 2001. № 235. P. 135–143.
9. Joshi V. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. P., Idage B. B., Joshi V. V., Shiralkar V. P. Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their thermal behavior // Thermochemica Acta, 2002. № 387. P. 121–130.
10. Joshi V. D., Joshi P. N., Tamhankar S. S., Joshi V. V., Rode C. V., Shiralkar V. P. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites // Applied Catalysis A: General, 2003. № 239. P. 209–220.
11. Jang S. B., Jeong M. S., Kim Y. W., Han Y., Seff K. Crystal structure of a hydrogen sulfide sorption complex of fully  $\text{Ca}^{2+}$ -exchanged zeolite X // Microporous and Mesoporous Materials, 1998. № 23. P. 33–44.

12. Nicolas A., Devautour-Vinot S., Maurin G., Biuntini J.C., Henn F. Location and de-trapping energy of sodium ions in dehydrated X and Y faujasites determined by dielectric relaxation spectroscopy // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008. № 109. P. 413–419.
13. Barros M. A. S. D., Araújo Jr I. F., Arroyo P. A., Sousa-Aguiar E. F., Tavares C. R. G. Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite // *Latin American Applied Research*, 2003. 33. P. 339–344.
14. Yoshida S., Hirano S., Harada A., Nakano M. Nitrogen adsorption properties of cubic and orthorhombic Li-exchanged low silica X // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2001. № 46. P. 203–209.
15. Tontisirin S. Highly crystalline LSX zeolite derived from biosilica for copper adsorption: the green synthesis for environmental treatment // *Journal of Porous Materials*, 2015. № 22. P. 437–445.
16. Li Y., Yang R. T. Hydrogen storage in low silica type X zeolites // *J. Phys. Chem. B.*, 2006. № 110. P. 17175–17181.
17. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Москва: Мир, 1976. 781 с.
18. Маклаков А.В. Пористые среды: учебное пособие / Казань: КГУ, 2005. 51 с.
19. Пименов Г.Г. Руководство к лабораторным работам по физике полимеров: учебное пособие / Казань: КГУ, 2007. 36 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс физической химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Москва: Химия, 1982. 400 с.
21. Смирнов А.В., Толкачёв Н.Н. Поры: учебное пособие // Москва: Мир, 2000. 124 с.
22. Черемский П.Г. Методы исследования пористости твёрдых тел / Москва: Энергоатомиздат, 1985. 112 с.
23. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость / Москва: ВАХЗ, 1972. 127 с.

24. Гизатуллин Б.И. Особенности молекулярной подвижности и фазовых переходов жидкостей адсорбированных на поверхности пористых стекол / Казань: КГУ, 2013. 47 с.
25. Milton R.M. Molecular Sieves, Society of Chemical Industry / London: Flegon Press, 1968. 199 p.
26. Махмудов Х. С., Ануров С. А. Декарбонизация газов синтетическими цеолитами // Успехи в химии и химической технологии, 2008. т. 22. №9. с. 94–96.
27. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. Кристаллизация, структурно — химическое модифицирование и адсорбционные свойства / Москва: Химия, 1981. 264 с.
28. Самойлова Е.А. Цеолиты. Эволюция знаний / Новосибирск: ЭКОР-книга, 2010. 96 с.
29. Armbruster T., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites // Review in Mineralogy and geochemistry, 2001. № 45. P. 1–67.
30. Simoncic P., Armbruster T. Pecularity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite // American Minerologist, 2004. № 89. P. 421–431.
31. Meier W.M., Kokotailo G.T. The crystal structure of synthetic zeolite // Zeitschrift fur Kristallographie, 1965. № 121. P. 211–219.
32. Рабо Д. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Москва: Мир, 1980. 502 с.
33. Алехина М.В. Промышленные адсорбенты: учебное пособие / Москва: Библиограф, 2007. 113–115 с.
34. Серых А.И. Формирование, природа и физико-химические свойства катионных центров в каталитических системах на основе кремнеземных цеолитов / Москва: Библиограф, 2014. 12–34 с.
35. Loewenstein W. The distribution of aluminium in the tetrahedra of silicates and aluminates // American Mineralogist, 1954. № 39. P. 92–96.

36. Coe C.G., Srinivasan S.M., Jenkins R.J. Perspective in molecular sieve sciences / Washington, 1988. 478 p.
37. Кубасов А. А. Цеолиты в катализе: сегодня и завтра // Соросовский образовательный журнал, 2000. №6, С. 44–51.
38. Лазаренко Е. К. Курс минералогии / Москва: Высшая школа, 1963 559 с.
39. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты: их синтез и условия образования в природе / Москва: Наука, 1970. 274 с.
40. Smith J.V. Tetrahedral frameworks of zeolites, clathrates and related materials / Berlin: Springer, 2000. 229 p.
41. Патент FR 2357482 / Kuhl G.H. // Procède de preparation de zeolites. 02.03.1978.
42. Патент GB 1580928 (A) / Kuhl G.H. // Manufacture of low silica faujasites. 12.11.1980.
43. Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В., Будовская Л.В., Розенбаум Б.Л., Чугунова Н.П., Дюдянов В.А. Промышленное производство порошкообразных цеолитов типа фожазита кристаллизацией гидрогелей с использованием центров кристаллизации // Цеолитные катализаторы и адсорбенты, 1978. № 11. С. 54–59.
44. Пигузова Л.И., Витухина А.С., Дмитриева В.Ф. Цеолиты, их синтез, свойства и применение / Москва: Наука, 1965. 160 с.
45. Буянов Р.А. Научные основы производства катализаторов / Новосибирск: Наука, 1982. 180–212 с.
46. Топчиева К.В., Тхоанг Х.Ш. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов / Москва: Московский университет, 1976. 100 с.
47. Мегедь Н.Ф., Ищенко Л.М., Мирский Я.В., Митяева Л.П. Синтез гранулированных цеолитов типов фожазита и морденита без связующих веществ – сорбентов и носителей катализаторов // Цеолитные катализаторы и адсорбенты, 1978. С. 37–45.



48. Исаков Я.И. Использование цеолитных катализаторов в нефтехимии и органическом синтезе // Нефтехимия, 1998. № 38. С.404–430.
49. Спиридонова Н.Л., Спиридонов С.Э. Каталитические свойства цеолитов типа Y, модифицированных водяным паром // Кинетика и катализ, 1989. № 1. С. 243–246.
50. Хаджиев С.Н., Спиридонова Н.Л., Спиридонов С.Э., Крюков О.В., Вольф В.Ю. Получение фожазитов с высококремнеземным каркасом // Химия и технология топлив и масел, 1992. № 2. С. 4–8.
51. Спиридонова Н.Л., Спиридонов С.Э. Изучение динамики формирования высококремнистых фожазитов из глубоко декатионированных цеолитов NH<sub>4</sub>Y под действием водяного пара методом ИК — спектроскопии // Кинетика и катализ, 1988. № 5. С. 1206–1211.
52. Нефедов Б.К., Коновальчиков Л.Д. Промышленные и перспективные схемы производства цеолитов // Промышленные и перспективные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, цеолиты и адсорбенты / Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1992. С. 4–16.
53. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты. Их синтез и условия образования в природе / Москва: Наука, 1970. 283 с.
54. Дорогочинский А.З. Применение цеолитов в катализе / Новосибирск: Наука, 1977. 55 с.
55. Войцеховский Б.В., Корма А.М. Каталитический крекинг / Москва: Химия, 1990. 152 с.
56. Цицишвили Г.В., Анроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты / Москва: Химия, 1985. 224 с.
57. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья / Москва: Недра, 1987. 176 с.
58. Ферсман, А. Е. Материалы к исследованию цеолитов в России. Избранные труды / Москва: АН СССР, 1952. Т.1. 863 с.
59. Вернадский В. М. Земные силикаты алюмосиликаты и их аналоги / Ленинград; Москва: ОНТИ СССР НКТП, 1937. 378 с.

60. Убугов Л. Л., Меркушева М. Г., Кожевникова Н. М. Агрохимическое минеральное сырье: природные цеолиты / Улан Удэ: БНЦ СО РАН, 2012. 444 с.
61. Wark J. M., Clarke D. B. Geochemical discriminators and the paleotectonic environment of the North Mountain basalts, Nova Scotia // *Canadian J. Earth Sci*, 1980. V. 17. P. 1740–1745.
62. Дабижа О. Н., Хатькова А. Н., Дербенева Т. В. Использование механохимической переработки цеолитсодержащих пород для получения высокоэффективных сорбентов // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2012. Т. 12. № 6. С. 860–866.
63. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Москва: Химия, 1984. 591 с.
64. Фрей К. Минералогическая энциклопедия, перевод с англ. / Ленинград: Недра, 1985. 512 с.
65. Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства минералов / Москва: Наука, 1973. 174 с.
66. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. Москва: Наука, 1983. 344 с.
67. Лопаткин А.А. Теория межмолекулярных взаимодействий и ее применение в адсорбции: Расшир. конспект лекций / под ред. К.В. Топчиева. Москва: Наука, 1972. 115 с.
68. Дубинин М.М. Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных сорбентов. // *Изв АН СССР Сер Хим*, 1981. С. 9–23.
69. Белая М. В. Применение цеолитов в медицине и биологических технологиях // *Естественные науки*, 2012. № 3. С. 185–191.
70. Herron N. Toward Si-based life: Zeolites and enzyme mimics // *Chemtech*, 1989. V. 19. P. 542–548.
71. Убугов Л. Л., Меркушева М. Г., Кожевникова Н. М. Агрохимическое минеральное сырье: природные цеолиты / Улан Удэ: БНЦ СО РАН, 2012. 444 с.

72. Wark J. M., Clarke D. B. Geochemical discriminators and the paleotectonic environment of the North Mountain basalts, Nova Scotia // Canadian J. Earth Sci, 1980. V. 17. P. 1740–1745.

73. Неустроев М. П., Третьяков И. С., Сазонов Н. Н. Природные цеолиты хонгуринского месторождения в животноводстве / Якутск, 2008. 148с.

74. Марьин Е. М., Ермолаев В. А., Марьина О. Н. Природные сорбенты в лечении гнойных ран у животных / Ульяновск, 2010. 141 с.

75. Климова Е.В. Цеолиты как средство очистки воды от радионуклеидов / Москва: Наука, 2011. 302 с.

76. Алексахин Р.М., Сычев В.Г. Радиоэкологические аспекты реабилитации сельского хозяйства после аварии на АЭС «Фукусима Даичи» // Плодородие, 2013. №4. С. 2–6.

77. Машкина С.В. Техничко-экономические аспекты применения цеолитов в технологических процессах // Вести. Инновац. Евразийс. Ун-та, 2007. № 1. С. 156–159.

78. Бгатова Н.П., Новоселов Я.Б. Использование биологически активных пищевых добавок на основе природных минералов для детоксикации организма. Новосибирск: Экор, 2000.

79. Колодезников К. Е. Цеолитоносные провинции востока Сибирской платформы / Новосибирск: Наука, 2003. 14 с.

80. Фалилеева, О.Ю. Исследование возможности использования местных природных цеолитов в качестве сорбента компонентов молочной сыворотки / Новосибирск: Наука, 1998. 46 с.

81. Овчаренко Г. И., Свиридов В. Л. Цеолиты в строительных материалах / Барнаул: АлтГТУ, 1995. 102 с.

82. Глизманенко Д.Л. Получение кислорода / Москва: Химия, 1972. 751 с.

83. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Commission on colloid and surface chemistry including catalysis nomenclature of structural and compositional

characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts // *Pure and Applied Chemistry*, 2001. 73(1). P. 3–13.

84. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика / Долгопрудный: Интеллект, 2010. 504 с.

85. Deem M. W., Pophale R., Cheeseman P. A., Earl D. J. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials // *J. Phys. Chem. C.*, 2009. 113(51).

86. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of Zeolite Framework Types (6th ed.) / New York: Elsevier Inc, 2007. 398 p.

87. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Металлосодержащие цеолиты в катализе / Москва: Наука, 1975. 112 с.

88. Восмеригов А.В., Величкина Л.М., Восмеригов А.В., Коробицына Л.Л., Иванов Г.В. Применение механохимических технологий в цеолитном катализе // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2002. № 10. С. 45–51.

89. Савицкий С. Ю. Закономерности процесса ароматизации низших алканов на модифицированном Sc-Ga цеолитном катализаторе: диссертация кандидата химических наук: 02.00.04. Краснодар, 2012. 115 с.

90. Носков А.С. Новые отечественные каталитические технологии для энерго- и ресурсосбережения и защиты окружающей среды / Москва: Хим. промышленность. 2000. № 1. С. 28–33.

91. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Балзитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа / Санкт-Петербург: Недра, 2006. 771 с.

92. Глизманенко Д.Л. Получение кислорода / Москва: Химия, 1972. 751 с.

93. Исмагилов Ф.Р., Меренкова Н.П., Никонов В.П. Мембранное разделение воздуха и перспективы его применения / Москва: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1990. 48 с.

94. Чекалов Л.Н., Галакин О.Г. Диффузионные способы газоразделения на полимерных мембранах / Москва: ЦИНТИ Химнефтемаш, 1976. 34 с.
95. Алехина М. Б. Промышленные адсорбенты: учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. с. 113–115.
96. Hanh D. T., Nakano T., Nozue Y. Strong dependence of ferromagnetic properties on Na concentration in Na–K alloy clusters incorporated in low-silica X zeolite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2010. Volume 71. P.677–680.
97. Kien, L. M., Hanh D. T., Nakano T., Nozue Y. Electrical resistivity and magnetic properties of Na-K alloy clusters in zeolite LSX // *Proceedings of the Physical Society of Japan*, 2015. 70.1. P.1929.
98. Мельгунов М. С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / М.: Калвис, 2009. 112 с.
99. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / М.: КолоС, 2009. 183 с.
100. Barrer R.M. Syntheses and reactions of mordenite // *J. Chem. Soc.*-1948. P.2158-2163
101. Ko D., Siriwardane R., Biegler L. T. Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO<sub>2</sub> sequestration // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003. Volume 42. Issue 2. P. 339–348.
102. Coe C. G. Structural Effects of the Adsorptive Properties of Molecular Sieves for Air Separation // *Access in Nanoporous Materials*. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 213–229.
103. Goursot A., Fajula F. Modeling of N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> adsorption in zeolites // *Journal of Physical Chemistry*, 1995. Volume 99. № 34. P. 12925–12932.
104. Мегедь Н.Ф., Мирский Я.В., Будовская Л.В., Розенбаум Б.Л., Чугунова Н.П., Дюдянов В.А. Промышленное производство порошкообразных цеолитов типа фожазита кристаллизацией гидрогелей с использованием центров кристаллизации // *Цеолитные катализаторы и*

адсорбенты: Сб. тр. ГрозНИИ. — Грозный: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. Вып. XXXIII. С. 54–59.

105. Мегедь Н.Ф., Ищенко Л.М., Мирский Я.В., Митяева Л.П. Синтез гранулированных цеолитов типов фожазита и морденита без связующих веществ — сорбентов и носителей катализаторов // Цеолитные катализаторы и адсорбенты: Сб. тр. ГрозНИИ. — Грозный: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. Вып. XXXIII. С. 37–45.

106. J. Sejka, A. Corma, S. Zones. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2010. 911 p.

107. Иванова И. И., Князева Е. Е., Маерле А. А., Касьянов И. А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. с. 556–568.

108. Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption / N.Y.: VCH, 1994. 423 p.

109. Yoshida S., Hirano S., Harada A., Nakano M. Nitrogen adsorption properties of cubic and orthorhombic Li-exchanged low silica X // Microporous and Mesoporous Materials, 2001. Volume 46. Issues 2–3. P. 203–209.

110. Tontisirin, S. Highly crystalline LSX zeolite derived from biosilica for copper adsorption: the green synthesis for environmental treatment // Journal of Porous Materials, 2015. Volume 22. P. 437–445.

111. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов / М.: Мир, 1985. 429 с.

112. Патент FR 2357482 / Kuhl G. H. // Procède de preparation de zeolites. 02.03.1978.

113. Патент GB 1580928 (A) / Kuhl G. H. // Manufacture of low silica faujasites. 12.11.1980.

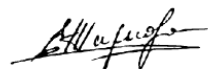
114. Патент US 5487882 / Hu P. C. // Process for preparation of zeolite "X". 30.01.1996

115. Romero, M. D. Synthesis of LSX zeolite by microwave heating / M. D. Romero, J. M. Go'mez, G. Ovejero, A. Rodri'guez // *Materials Research Bulletin*. 2004. 39. P. 389–400.
116. Vaughan D. E. W. The synthesis and manufacture of zeolites // *Chemical engineering progress*. 1988. Vol. 84. Issues 2. P. 25–31.
117. Gunter H. K. Crystallization of low-silica faujasite ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2.0$ ) // *Zeolites*. 1987. Volume 7. Issue 5. P. 451–457.
118. Патент US 5173462 / Plee D. // Industrial adsorbents based on low-silica x zeolites, for non-cryogenic separation of air gases, and their manufacture process. 22.12.1992.
119. Патент US 6264881 / Plee D. // Method for obtaining LSX zeolite bodies. 24.07.2001.
120. Патент US 7608134 / Plee D. // Decarbonating gas streams using zeolite adsorbents. 27.10.2009.
121. Патент US 6171370 / S. Hirano // Adsorbent for separating gases. 09.01.2001.
122. Патент US 6183539 / E. J. Rode // Molecular sieve adsorbent for gas purification and preparation thereof. 06.02.2001.
123. Заявка ЕА 201070774 / Бувье Л., Николя С., Дюран Г-А. // Цеолит типа LSX с контролируемой гранулометрией. 30.12.2010.
124. Патент RU 2148014C1 / Кондея А. ./ Микропористый кристаллический материал, способ его получения и применение его в СМС. 20.04.2000.
125. Basaldella, E. I. Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system: Influence of the Na/K ratio / E. I. Basaldella and J. C. Tara // *Zeolites*. 1995. Volume 15. Issue 3. P. 243–246.
126. Basaldella E. I., Kikot A., Tara J. C. Effect of pellet pore size and synthesis conditions in the in-situ synthesis of low-silica X zeolite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995. Volume 34. Issue 9. P. 2990–2992.

127. Akolekar D., Chaffee A., Howe R. F. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite // *Zeolites*, 1997. Volume 19. Issues 5–6. P. 359–365.
128. Miao Q., Zhao B., Liu S., Yuejin J. G., Cao T. J. Decomposition of the potassic rocks by sub-molten salt method and synthesis of low silica X zeolite // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2016. Volume 11. Issue 4. P. 558–566.
129. Afsaneh Khosravi, Julia A. King. Укрупнение и спимодалное разложение цеолитных гелей предшественников цеолита типа А, выдержанных при низких температурах // *Publication Date (Web): 06.05. 2016).* p1–13.].
130. Zhang L., Huang Y. An investigation into the crystallization of low-silica X zeolite // *Journal of Porous Materials*. 2015. Vol. 22. Issue 4. p. 843–850.
131. Mintova S., Olson N., Valtchev V., Bein T. Nanocrystal growth mechanism of the zeolite A of colloids at room temperature // *Journal of Porous Materials*, 2015. 13 p.
132. Tontisirin S. Synthesis and characterization of co-crystalline zeolite composite of LSX/A // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 239. P. 123–129.
133. Патент EP 0818418/ Plee D. // Use of a reactor agitated by a screw-type system for the synthesis of faujasite lsx. 12.07.1996.
134. Патент EP 0922673 / Hajime Funakoshi // Low silica faujasite type zeolite and method for producing the same. 16.06.1999.
135. Патент EP 0960854 / Hajime Funakoshi // Fine low silica faujasite type zeolite and process for its production. 12.01.1999.
136. Патент US 5908823 / A. Zatta // Microporous crystalline material, a process for its preparation and its use in detergent compositions. 01.06.1999.
137. Pavlova I.N., Travkina O. S., Garieva G. F. The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form // *Petroleum Chemistry*, 2020. № 8. p. 903–908.



138. Afsaneh K., King J.A., Maltagliati A., Dopilka A., Kline K., Nguyen T., Lai T., Yang S., Chen S., Seob D.K., Linda Cryst M.L. Coarsening and spinodal decomposition of zeolite gels of type A zeolite precursors held at low temperatures // Just Accepted Manuscript, 2016. p. 113.



Murphy E. D

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Жирнова Е.Д. Синтез высокодисперсного цеолита типа LSX // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 10- 24 ноября 2020. — С. 1370.
2. Жирнова Е.Д. Синтез высокодисперсного цеолита LSX // Сборник тезисов. XXX Менделеевская конференция молодых ученых. — М.: Издательство «Перо», 27-29 октября 2020. — С. 24.
3. Жирнова Е.Д., Алехина И.Е., Павлова И.Н., Ишкильдина А.Х. Влияние условий старения гидрогеля на дисперсность кристаллов цеолита LSX // Тезисы докладов V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». — Уфа: РИЦ БашГУ, 21–22 мая 2020 г. — С. 14–15.
4. Ишкильдина А.Х., Жирнова Е.Д., Алехина И.Е., Хаматьянова Д.Р., Павлова И.Н. Синтез и адсорбционные свойства обменных форм высокодисперсного цеолита LSX // Тезисы докладов V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». — Уфа: РИЦ БашГУ, 21–22 мая 2020 г. — С. 17–18.
5. Жирнова Е.Д. Синтез термически стабильных адсорбентов на основе цеолита LSX // Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 12–23 апреля 2021. — С. 247.
6. Жирнова Е.Д. Исследование термической стабильности и адсорбционных свойств цеолитов LSX различной дисперсности // Программа XXXI Менделеевской конференции молодых ученых. — М.: Издательство «Перо», 12-14 мая 2021. — С. 94.
7. Жирнова Е.Д., Алехина И.Е., Павлова И.Н., Ишкильдина А.Х. Влияние условий старения гидрогеля на дисперсность кристаллов цеолита LSX // Тезисы докладов VI Всероссийской молодежной конференции

«Достижения молодых ученых: химические науки». — Уфа: РИЦ БашГУ, 20–21 мая 2021 г. — С. 20-21.

8. Сабиров А.-Н., Жирнова Е.Д., Павлова И.Н., Гарифуллина К.Р., Хафизова С.Р. Гранулированный цеолит LSX — адсорбент для глубокой осушки и очистки природного газа от CO<sub>2</sub> // Сборник материалов XIV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники — 2021». — Уфа: Издательство УГНТУ, 15-19 марта 2021 г. — С. 32.