ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» (СЗК)
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр
Российской академии наук (УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Гариева Гульназ Фаниловна

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КАТИОНООБМЕННЫХ ФОРМ ЦЕОЛИТА LSX

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, доцент
Травкина Ольга Сергеевна

Уфа-2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТА LSX 10
1.1 Состав, строение и способы синтеза 10
1.2 Модифицирование свойств цеолита LSX при постсинтетических обработках 21
1.3 Адсорбция N_2 и O_2 на цеолитах A, X и LSX 27
1.4 Адсорбция CO_2 на различных катионообменных формах цеолита LSX 39
Заключение по главе 1 44
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 47
2.1 Методики синтеза цеолитов LSX в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах 47
2.2 Методики исследования физико-химических свойств полученных образцов 48
2.3 Методики исследования адсорбционных свойств полученных образцов 52
Заключение по главе 2 58
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX В K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-ФОРМАХ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 59
3.1 Изучение влияния условий старения гидрогеля на морфологию и дисперсность цеолита LSX в NaK-форме 59
3.2 Разработка способов синтеза K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX с различными степенями обмена катионов 72
3.2.1 Синтез K-, Na- и Li-форм ионным обменом в водных растворах соответствующих хлоридов 73
3.2.2 Синтез Ca-, Mg- и Zn-форм ионным обменом в водных растворах соответствующих хлоридов 77

3.3 Изучение термической стабильности K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX в атмосфере воздуха 82
3.3.1 Термическая стабильность K-, Na-, Li-форм 83
3.3.2 Термическая стабильность Ca-, Mg- и Zn-форм 88
Заключение по главе 3 93
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-ФОРМ ЦЕОЛИТА LSX 94
4.1 Равновесные адсорбционные емкости по парам H_2O, C_6H_6 и C_7H_{16} 94
4.2 Равновесные адсорбционные емкости по CO_2 99
4.3 Адсорбция N_2 и O_2 103
Заключение по главе 4 107
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 108
ВЫВОДЫ 109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 110

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Основными областями применения синтетических цеолитов являются катионный обмен, адсорбция и катализ [1-3]. Промышленные процессы адсорбционного разделения газовых смесей, в том числе и воздуха, базируются на использовании микропористых адсорбентов на основе синтетических цеолитов А, Х и LSX с атомным отношением Si/Al = 1,0-1,5, которые характеризуются максимально возможной концентрацией катионов и обладают высокой адсорбционной и ионообменной способностью [3].

Эффективность применения цеолитов А, Х и LSX в адсорбционных процессах осушки и очистки газовых сред от H_2S, RSH, CO_2 и др., а также разделении смесей различных компонентов зависит от фазовой чистоты, степени кристалличности, характеристик пористой структуры, катионного состава и размера кристаллов. В этой связи можно отметить, что преимуществом цеолита LSX перед цеолитами А и Х является сочетание характерной для цеолита Х открытой пористой структуры и максимального количества обменных катионов, присущее цеолиту А.

В настоящее время основной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSX является производство кислорода разделением воздуха по технологии короткоцикловой безнагревной адсорбции, для которой до настоящего времени адсорбенты в Россию импортируются [3-6].

Ещё одной областью применения адсорбентов на основе цеолита LSX могут стать процессы декарбонизации некоторых газовых сред (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.) [7-14].

В литературе подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В то же время отсутствуют систематические исследования влияния условий синтеза на дисперсность кристаллов цеолита LSX, которая

оказывает большое влияние на эффективность его использования в адсорбции [15-17].

Необходимо отметить, что цеолит LSX синтезируют в NaK-форме, а применяют в других обменных формах. Из анализа литературы, посвященной приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSX и изучению их характеристик, следует, что основное внимание исследователи уделяют Li-форме, так как из-за небольшого размера катионов Li^+ для них характерна максимальная поляризующая способность, которая важна при адсорбции таких слабо адсорбирующихся молекул, как молекулы N_2, O_2 и N_2O. Существенно меньше информации о более доступных K-, Ca-, Mg- и Zn-формах.

Степень разработанности темы исследования. На момент начала исследований в научной литературе уже были представлены данные о синтезе цеолита LSX, особенно его литиевой формы (Li-LSX), которая активно изучалась благодаря высокой селективности по отношению к азоту и перспективному применению в адсорбционном разделении воздуха. Были известны способы получения порошкообразного цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, основанные на гидротермальной кристаллизации щелочных силикаалюмогидрогелей при температурах 60–100 °C в течение 40–48 часов. Также проводились исследования по модификации свойств цеолита LSX путем замены катионов на Ag^+, что позволило улучшить адсорбционные характеристики, однако такие материалы являлись дорогостоящими.

В то же время недостаточно изученными оставались более доступные и экономически целесообразные катионообменные формы цеолита LSX, такие как K^+-, Ca^{2+}-, Mg^{2+}- и Zn^{2+}-формы. Отсутствовали систематические исследования влияния природы и концентрации обменных катионов на фазовый состав, степень кристалличности, структуру пор и термическую стабильность цеолита LSX. Не были разработаны оптимизированные и перспективные для практической реализации методы синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %, в различных катионообменных формах.

Цель диссертационной работы. Разработка перспективных для практической реализации способов синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности не менее 95 % в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg-, Zn-формах и изучение их физико-химических и адсорбционных свойств.

Задачи исследования. Для достижения сформулированной в работе цели решались следующие задачи:

- установление зависимости физико-химических характеристик образующихся продуктов кристаллизации от температуры и продолжительности низкотемпературной выдержки щелочного силикаалюмогидрогеля следующего состава: $(5.0\text{-}5.5)Na_2O\cdot(1.6\text{-}1.65)K_2O\cdot Al_2O_3\cdot(2.0\text{-}2.2)SiO_2\cdot(120\text{-}130)H_2O$;

- синтез и выяснение влияния природы, а также концентрации обменного катиона на фазовый состав, степень кристалличности, характеристики пористой структуры и термическую стабильность K-, Na-, Li-, Ca-, Mg-, Zn-форм цеолита LSX;

- определение адсорбционной активности по CO_2 полученных обменных форм цеолита LSX;

- выяснение зависимости адсорбционной активности по N_2 и O_2 от катионного состава цеолита LSX.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия: п. 3 – «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», п. 7 – «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация».

Научная новизна. Установлено, что при кристаллизации геля следующего состава: $(5.0\text{-}5.5)Na_2O\cdot(1.6\text{-}1.65)K_2O\cdot Al_2O_3\cdot(2.0\text{-}2.2)SiO_2\cdot(120\text{-}130)H_2O$, подвергнутого старению в интервале температур от 20 до 30 ˚С в течение не менее 48 часов, формируются кристаллы цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты, средний размер которых составляет не более 1,9-2.0 мкм. В то же время при

снижении температуры старения геля до 15 °С в составе продукта появляется фаза цеолита А, содержание которой достигает 20 %.

Обнаружено, что при объемном заполнении парами воды и бензола пор цеолита LSX в NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-формах природа и содержание катионов мало влияют на количество адсорбированных паров воды, бензола и углекислого газа, так как основной вклад в адсорбцию вносит не химическое взаимодействие с активными центрами, а конденсация паров в микропорах (капиллярная конденсация).

Показано, что при адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация CO_2 равна 0.03-0.04 %об.) различными катионообменными формами цеолитов LSX при 25 ^{0}С наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолитов, при которых проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами. Поэтому катионообменные формы цеолита LSX адсорбируют CO_2 в 1,3-1,4 раза больше (22.0–29.0 мг/г в зависимости от природы катиона, максимальное значение у Li-формы), чем аналогичные формы цеолита X, содержащие меньшее количество катионов.

Теоретическая и практическая значимость. Получены новые сведения о процессе кристаллизации цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, близкой к 100 %, об условиях синтеза его различных катионообменных форм и кинетике адсорбции последними молекул CO_2, N_2 и O_2. Разработаны перспективные для практической реализации способы синтеза NaK-, Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм высокодисперсного (средний размер составляет не более 1,9-2.0 мкм) цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %. Полученные в работе результаты могут быть использованы при создании новых цеолитсодержащих адсорбентов, характеризующихся высокой эффективностью в адсорбционной очистке воздуха от CO_2, разделении N_2 и O_2 методом короткоцикловой безнагревной адсорбции.

Методология и методы исследования. В основе исследований лежит методология системного анализа, которая заключается в последовательном установлении закономерностей синтеза сначала высокодисперсного цеолита NaK-

LSX степени кристалличности, близкой к 100 %, затем других катионообменных форм, а также исследовании физико-химических и адсорбционных свойств полученных материалов.

Для решения сформулированных в работе задач использовали следующие современные методы исследования: рентгенофлуоресцентный и рентгенофазовый анализы, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, лазерная дифракция, а также статические и динамические методики исследования адсорбционных свойств полученных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Зависимость физико-химических характеристик образующихся продуктов кристаллизации от условий старения щелочного силикаалюмогидрогеля.

2. Влияние природы и концентрации обменного катиона на фазовый состав, степень кристалличности и характеристики пористой структуры, а также термическую стабильность K-, Na-, Li-, Ca-, Mg-, Zn-форм цеолита LSX.

3. Результаты исследования адсорбции углекислого газа полученными обменными формами и выяснение стабильности их адсорбционных свойств по CO_2 в цикле адсорбция-десорбция.

4. Зависимость адсорбционной активности по азоту и кислороду от катионного состава цеолита LSX.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность научных положений и полученных результатов основывается на большом объеме взаимодополняющих экспериментальных исследований, проведенных с применением современных физико-химических методов, реализованных на высокотехнологичных приборах с современным программным обеспечением. Полученные результаты согласуются с современными физико-химическими представлениями в области синтеза цеолитсодержащих материалов и литературными данными. Положения, выносимые на защиту, прошли рецензирование в ведущих российских и зарубежных журналах, а также обсуждены на всероссийских и международных конференциях.

Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: XV Всероссийский симпозиум с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (2013, Москва-Клязьма); VII, VIII и IX Всероссийская цеолитная конференция с участием иностранных ученых (2015, Звенигород; 2018, Уфа; 2021, Грозный); IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (2019, Суздаль).

Личный вклад автора заключается в изучении и обобщении литературных данных по синтезу, свойствам и применению цеолита LSX, участии в постановке задач, планировании и непосредственном проведении экспериментальных работ, обсуждении и оформлении результатов исследований, подготовке статей и апробации работы.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 20 печатных работ, в том числе 8 статей в рецензируемых журналах и изданиях, рекомендованных ВАК, 5 из которых входят в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также тезисы 12 докладов на научных конференциях различного уровня.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, содержит 32 рисунка, 22 таблицы и список литературы из 160 наименований.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СПОСОБЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТА LSX

1.1 Состав, строение и способы синтеза

Синтетический цеолит LSX или X с низким содержанием кремния представляют собой цеолит структурного типа FAU с атомным отношением Si/Al, равным 1,0 [15]. Он сочетает в себе пористую структуру, присущую цеолиту X и максимальное среди цеолитов FAU количество обменных катионов, характерное для цеолита A. Таким образом, среди цеолитов FAU цеолит LSX располагает наибольшим числом обменных катионов, а также центров адсорбции для разных молекул, например, таких как N_2, O_2, CO_2 и т.д.

Цеолит LSX среди фожазитов характеризуется не только максимальным количеством обменных катионов, но и высоким каркасным зарядом [18–20]. Этот цеолит имеет три типа полостей: большие, содалитовые ячейки и гексагональные призмы. Как показано на рисунке 1.1, обменные катионы в пористой структуре

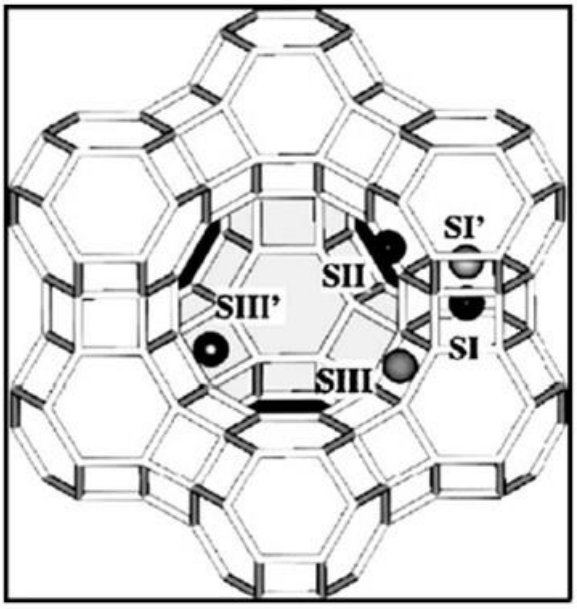


Рисунок 1.1 - Обозначения мест локализации катионов в порах кристаллической решетки цеолита X

цеолита LSX находятся в разных положениях, обозначаемых SI, SII, SIII, SI^{I} и $SIII^{I}$. Эти места расположены следующим образом: SI в центре D6R, SI^{I} в полости содалитовой ячейки на противоположной стороне одного из D6R от положения SI, SII в большой полости внутри содалитовой ячейки, смежной с S6R, SIII в большой полости, $SIII^{I}$ в непосредственной близости от SIII и от двойной оси [21,22]. Среди них SII – самое легкодоступное место, а SI – самое труднодоступное [23].

Уникальная комбинация упорядоченного расположения катионов и трехмерной структуры микропор обеспечивает высокую селективность LSX при разделении таких газов, как азот и кислород [1,2,24]. Также цеолит LSX проявляет повышенную производительность в процессах очистки сточных вод от тяжелых металлов [25], его можно использовать при хранении водорода [8].

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.

Общие подходы к синтезу цеолитов FAU подробно описаны в 70-80-е годы 20 века. Синтезы цеолитов упомянутого типа включают следующие стадии [26-28]:

- смешение растворов алюмината и силиката натрия, а также растворов гидроксидов щелочных металлов Na или (Na и K) в интервале температур от комнатной до температуры, меньшей температуры их кипения;

- гелеобразование полученной смеси;

- созревание геля, во время которого формируются зародыши кристаллов;

- последующая кристаллизация геля в цеолит.

Состав геля является важным параметром в синтезе любого цеолита. Известно [28], что небольшие изменения состава геля, используемого для синтеза, или условий кристаллизации могут привести к формированию цеолитов различного структурного типа и/или даже к аморфным соединениям.

Другим фактором, влияющим на результаты кристаллизации, является наличие или отсутствие перемешивания реакционной смеси, независимо от её

состава. В большинстве способов приготовления цеолитов различного структурного типа, описанных в литературе, не рекомендуется перемешивание как на стадии формирования зародышей кристаллов, так и на стадии кристаллизации цеолита.

Таким образом, существует противоречие между требованиями, согласно одному из которых перемешивание необходимо для того, чтобы интенсифицировать массо- и теплообмен и избежать образования сростка кристаллов, другому – перемешивание не рекомендуется, чтобы избежать дестабилизации системы и появления нежелательных фаз. Например, в работе [29] показано, что при одном и том же составе реакционного геля без перемешивания формируется смесь фожазита и гмелинита, а при перемешивании – цеолит P, а в работе [28] при синтезе фожазитов наблюдалось понижение степени кристалличности при увеличении скорости перемешивания.

По причинам, указанным выше, большинство синтезов цеолитов осуществляют в статических условиях, то есть без перемешивания или при малой скорости перемешивания, для обеспечения медленного роста кристаллов, а также появления и стабилизации цеолитных фаз, которые термодинамически не устойчивы.

Следует отметить, что переход от лабораторного к промышленному масштабу обычно затруднителен или даже невозможен, так как он часто приводит к меньшим выходам цеолитов и значительно более низким степеням кристалличности, которые были получены в лабораторных условиях [26]. Промышленная реализация этих синтезов требует значительного изменения параметров процесса, прежде чем будут получены цеолиты высокого качества и их производство будет экономически выгодно.

Синтез цеолитов LSX впервые описан в патентах [16,17] и статье [15]. В работе [15] показано, что при синтезе цеолита LSX использование только катионов Na^+ не позволяет его приготовить высокой фазовой чистоты. В этом случае образуется смесь цеолита Na-A (в преобладающем количестве) и цеолита Na-X, и необходимо вводить определенное количество ионов калия для того,

чтобы синтезировать цеолит LSX; он формируется при соотношениях Na/Na+K в геле для синтеза, находящихся, как правило, в интервале от 0,7 до 0,8.

В работах [15-17] предлагается готовить смесь, содержащую гидроксид натрия, гидроксид калия, алюминат и силикат натрия, затем образующийся гель выдерживать при температуре ниже 50 °С для его созревания без перемешивания, после чего кристаллизовать, также без перемешивания, в интервале температур от 60 до 100 °С. Чтобы получить цеолиты LSX с высокой степенью кристалличности (больше или равной 90 %), общая продолжительность синтеза в реакторе объемом 3 $м^3$ должна составлять ~ 50 часов.

Описан способ, в котором предлагается водную суспензию, содержащую гидроксид натрия, гидроксид калия и оксид алюминия, смешивать с раствором, содержащим силикат натрия при 4-12 °С, созревание геля проводить при 36 °С и затем уже кристаллизовать, повышая температуру до 70 °С [30]. Продолжительность стадии старения составляет от 2 до 3 суток, а стадия кристаллизации – 16 часов.

В другом патенте [31] предлагается старение геля проводить при перемешивании при 50 °С в течение 50 часов, а кристаллизацию при 90 °С в течение 4 часов. Полученные цеолиты характеризуются высокой степенью кристалличности (равной и даже большей 97 %), и размером кристаллов (средний диаметр, измеренный методом СЭМ) ~6 мкм.

Описан способ синтеза цеолитов LSX, в котором предлагается старение геля проводить при перемешивании с добавлением цеолита, предпочтительно А или Х, в интервале температур от 10 до 60 °С [32]. Полученные цеолиты LSX имеют бимодальное распределение кристаллов по размеру в диапазонах от 1 до 8 мкм и от 5 до 15 мкм.

В патенте [33] описан способ синтеза цеолитов LSX, в котором предлагается старение геля проводить при перемешивании в интервале температур от 10 до 60 °С с добавлением от 0,3 до 10 %мас. предварительно приготовленного геля следующего состава: $(10\text{-}20)Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (5\text{-}20)SiO_2(100\text{-}$

250)H_2O. Приготовленные таким образом цеолиты LSX также характеризуются бимодальным распределением кристаллов по размеру.

Способ приготовления кристаллического алюмосиликата, представляющего собой смесь цеолитов А и LSX, описан в [34]. Он предполагает одновременное смешение при 20 °С в течение 30 минут растворов силиката и алюмината натрия +(калия), последующий нагрев полученной смеси при постоянном перемешивании до 70 °С и выдержку без перемешивания в течение 6-12 часов, после чего при перемешивании температуру смеси повышают до 96 °С и выдерживают 2 часа без перемешивания. В этом же патенте предложен другой метод приготовления цеолита: к раствору алюмината натрия +(калия) приливают силикат натрия при 65 °С в течение 5 минут, полученный гель выдерживают при 65 °С в течение 30 минут с перемешиванием, затем без перемешивания в течение 12 часов, после чего при перемешивании температуру повышают до 96 °С и проводят кристаллизацию без перемешивания в течение 2 часов. Либо эту же смесь выдерживают при 65-67 °С без перемешивания в течение 5 часов, затем при перемешивании температуру повышают до 90-92 °С и проводят кристаллизацию без перемешивания в течение 2 часов. Считается, что быстрое добавление к реакционной массе силиката натрия приводит к получению геля, из которого формируется в большей степени цеолит LSX.

Предлагается способ синтеза цеолита LSX с добавлением в качестве затравки порошкообразного цеолита LSX [35]. Он предполагает смешение растворов силиката натрия, натриевой и калиевой щелочи при 45 °С при перемешивании со скоростью 100 об/мин, последующее добавление раствора алюмината натрия при 40-45 °С в течение 1 минуты и порошка LSX. Старение полученной реакционной смеси проводят при 45 °С в течение 4 часов, кристаллизацию при 70 °С в течение 6-8 часов.

В патенте [36] приведены 6 примеров синтеза цеолита LSX: в примере 1 смешивают растворы алюмината натрия с растворами натриевой и калиевой щелочи при 36 °С и скоростью вращения мешалки 250 об/мин, затем к полученной смеси приливают раствор силиката натрия в течение 5 минут,

старение геля проводят в этих же условиях в течение 16 часов, кристаллизацию – при 70 °С в течение 8 часов. В примере 2 этого патента старение геля проводят при перемешивании при 50 °С в течение 8 часов, кристаллизацию – при 70 °С в течение 8 часов. В примере 3 смешение растворов предусмотрено при 10 °С, старение геля – при перемешивании при 36 °С в течение 16 часов, кристаллизация – без перемешивания при 70 °С в течение 8 часов. В примере 4 старение геля осуществляется при перемешивании при 45 °С в течение 12 часов, кристаллизация – без перемешивания при 70 °С в течение 8 часов. В примере 5 растворы смешивают при 2 °С со скоростью вращения мешалки 90 об/мин, затем температуру повышают до 36 °С со скоростью вращения мешалки 250 об/мин, старение геля проводят при перемешивании при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию - без перемешивания при 70 °С в течение 16 часов. В примере 6 смешение проводят по примеру 1, старение геля осуществляют при перемешивании при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию – без перемешивания при 70°С в течение 16 часов.

Еще один способ приготовления цеолита LSX предполагает смешение растворов гидроксидов натрия и калия, алюмината натрия, затем при перемешивании в течение 2 минут добавление раствор силиката натрия, старение геля при 50 °С в течение 20 часов и кристаллизацию при 100 °С в течение 4 часов [37]. Отличие способов приготовления, описанных в патентах [38,39], заключается в том, что гель выдерживают при 60 °С в течение 24 часов.

В патенте [40] описан способ приготовления цеолита LSX, который предполагает смешение растворов алюмината натрия, гидроксидов натрия и калия при 5 °С со скоростью вращения мешалки 60 об/мин, добавление раствора силиката натрия при 10 °С в течение 5 минут, перемешивание реакционной смеси проводят при 36 °С 20 минут, старение геля без перемешивания при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию без перемешивания при 70 °С в течение 20 часов.

Способ синтеза цеолитов LSX, который включает следующие стадии: смешение раствора А (гидроксиды натрия и калия с отношением

$Na_2O/(Na_2O+K_2O)$=0,75 и алюмината натрия $(Na_2O+K_2O)/Al_2O_3$=1,62) и раствора В (силикат натрия), при этом взятые количества растворов должны обеспечивать в реакционной смеси мольное отношение SiO_2/Al_2O_3=2,0, выдержку геля при перемешивании в течении 1 часа, и кристаллизацию без перемешивания при 92 °С в течение 4 часов, предлагается в [41].

В патенте [42] цеолит LSX со степенью кристалличности 93-95 % синтезируют следующим образом: смешивают растворы алюмината и силиката натрия, затем приливают растворы гидроксидов натрия и калия, при этом используют затравку (цеолит, глины, зародышеобразующие растворы), затем проводят старение реакционной смеси при перемешивании в интервале температур от 30 до 70 °С в течение 10-24 часов и кристаллизацию в интервале температур от 50 °С до 100°С в течение 1-5 часов.

Способ синтеза кристаллического материала, содержащего цеолиты А и LSX, который предлагается использовать как добавку к СМС, описан в [43]. Синтез включает следующие стадии: смешение двух растворов алюмината и силиката щелочных металлов (в качестве Ме используют натрий и(или) калий) в интервале температур от 20 до 70 °С в течение 1-30 минут, старение образовавшегося геля с перемешиванием или без него при 60-70 °С продолжительностью от 30 минут до 15 часов, его кристаллизация при 90-100 °С в течение 10-120 минут.

В некоторых публикациях предлагаются способы синтеза цеолита LSX с использованием природных источников кремния и алюминия. Так, в статьях [44,45] в качестве исходных компонентов при приготовлении цеолита LSX в гидротермальных условиях использована предварительно прокаленная смесь (50/50 %мас.) карбоната натрия и глины каолинитовой структуры. Изучено влияние содержания катионов натрия или их смеси с катионами калия на фазовый состав полученного цеолита, морфологию и размеры кристаллов, а также на процессы образования зародышей кристаллов и рост последних. Выявлена зависимость формирования цеолита LSX степени кристалличности, близкой к 100 %, от отношения $K_2O/ K_2O + Na_2O$. Показано, что при отношении менее 0,18

одновременно с цеолитом LSX кристаллизуется цеолит А, если оно выше 0,50 даже после выдержки в течение 10 дней кристаллизация не наблюдается. Когда это отношение изменяется в интервале от 0.18 до 0.39, формируется цеолит LSX высокой фазовой чистоты. Кроме того, в работе [45] цеолит LSX синтезировали с использованием гранул каолина, подвергнутого термической обработке для аморфизации последнего. В результате изучения влияния пористости гранул, концентрации алюминия в исходном кристаллизационном растворе и затравки определены условия, позволяющие синтезировать гранулированный цеолит LSX высокой степени кристалличности. Аналогичные исследования описаны в работе [46].

В работе [47] описан синтез цеолита LSX из реакционной смеси состава $5.85Na_2O \times 1.65K_2O \times Al_2O_3 \times (2.1\text{-}2.3)SiO_2 \times (113\text{-}125)H_2O$ с использованием суспензии, полученной в результате разложения алюмосиликатных пород, содержащих щелочные металлы.

Предложен гидротермальный способ приготовления цеолита NaK-LSX, в котором в качестве источника кремния использован SiO_2 с чистотой около 98 %, извлеченный из рисовой шелухи [48]. Синтезированный цеолит характеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM) NaK-LSX, лазерного дифракционного анализатора размера частиц и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Авторы получили многогранные частицы сферолита, состоящие из поликристаллических частиц, с различными размерами наряду с небольшими аморфными частицами. Установлено, что синтезированный материал является цеолитом NaK-LSX, частицы которого представляют собой сростки более мелких близких по размеру кристаллов. Распределение частиц NaK-LSX по размеру находится в диапазоне от 0,2 до 50 мкм, при этом для основной части кристаллов размер составляет около 10 мкм. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность образца цеолита составляет около 400 $м^2/г$, а объем микропор равен 0,19 $см^3/г$. Следует отметить, что указанные величины значительно меньше максимальных величин, характерных для цеолита NaK-LSX. В этой же работе отмечается, что

кристаллическая структура LSX не изменяется после ионного обмена катионов Na^+ и K^+ на катионы NH_4^+, но разрушается после последующей термообработки при 400 °C и выше в атмосфере воздуха.

Авторы статьи [49] описывают метод приготовления цеолитов LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3=2,0 с использованием микроволнового нагрева. Утверждается, что нагревание в микроволновой печи позволяет уменьшить время синтеза по сравнению с традиционными способами до 8 часов без перемешивания из-за более быстрого и равномерного нагрева. Следует отметить, что этот способ получения достаточно экзотичен, и для промышленной реализации не пригоден.

Работа [50] посвящена исследованию роли калия при кристаллизации цеолита LSX. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что гидратированные ионы калия выполняют функцию темплата, вокруг которого собираются алюмосиликатные предшественники, из которых формируются кристаллы цеолита LSX. Если в кристаллизационном растворе присутствуют только гидратированные ионы натрия, то из тех же самых строительных элементов собираются кристаллы цеолита А.

В работе [51] исследовали промежуточные фазы, образующиеся при кристаллизации цеолита LSX. Показано, что аморфная алюмосиликатная фаза образуется сразу после смешивания исходных реакционноспособных реагентов. Гидротермальная обработка приводит к образованию содалитовых ячеек, соединенными четырехчленными кольцами (4R) и разветвленными 4R, которые являются структурными строительными единицами каркаса цеолита FAU. Эти блоки собираются в кристаллическую структуру цеолита LSX.

Синтез кристаллического алюмосиликата, содержащего цеолиты LSX и А в виде (Na/K)-LSX/A (SiO_2/Al_2O_3=2,1) изучен в работе [52]. Показано, что регулирование соотношения цеолитов может быть достигнут простым изменением мольного отношения KOH/SiO_2 до 1 в типичном для синтеза цеолита LSX геле следующего состава: $2.5Na_2O{\times}0.5K_2O{\times}0.45Al_2O_3{\times}SiO_2{\times}55.5H_2O$. Композит характеризуется уникальными свойствами по сравнению с цеолитами

(Na/K)-LSX и (Na/K)-A, так как его кристаллы обладают иерархической структурой, состоящей из микро- и мезопор. Этот композит эффективен в сорбции ионов меди (II) (поглощающей способностью 2,36 ммоль/г или 150 мг/г при адсорбции в течение 1 часа).

Из представленного в подразделе 1.1 литературных данных следует, что цеолит LSX готовят кристаллизацией геля, мольный состав которого отвечает следующим условиям:

- отношение $Na_2O/(Na_2O+K_2O)$ в интервале от 0,75 до 1;
- отношение $H_2O/A1_2O_3$ в интервале от 60 до 85;
- отношение SiO_2/Al_2O_3 в интервале от 1,8 до 2,2;
- отношение $(Na_2O+K_2O)/A1_2O_3$ в интервале от 4,8 до 6,0.

В предлагаемых выше способах синтеза цеолитов LSX сначала смешивают водные растворы алюмината щелочного металла с источником диоксида кремния, предпочтительно, коллоидным диоксидом кремния или раствором силиката щелочного металла, гидроксидами натрия и калия. Смешение осуществляют согласно обычным методикам, известным специалистам в данной области, при этом соблюдаются молярные отношения, указанные выше. Как утверждают авторы описанных выше патентов, последовательность загрузки исходных веществ в кристаллизатор может быть различной. Согласно одному варианту, в реактор вводят источник диоксида кремния, затем добавляют раствор алюмината щелочного металла. По другому варианту, источник диоксида кремния и раствор алюмината щелочного металла вводят в реактор одновременно. Раствор гидроксида калия может быть введен как в источник диоксида кремния, так и в раствор алюмината щелочного металла, или одновременно в источник диоксида кремния и в раствор алюмината щелочного металла. Следует отметить, что такой вывод можно делать только для лабораторных синтезов, так как в них продолжительность загрузки составляет всего несколько минут.

Кроме того при синтезе используют как аморфную, так и кристаллическую затравку. В одном из вариантов синтеза цеолита LSX затравку предлагается вводить в исходную смесь, предварительно смешав с раствором алюмината

щелочного металла и/или источником диоксида кремния. В другом патенте затравка может быть введена в реакционную среду во время гелеобразования и/или в начале стадии старения геля. Обычно затравку добавляют в количестве от 0,01 % до 1,5 % по отношению к массе исходной смеси.

Смешение различных указанных исходных веществ должно обеспечивать приготовление однородной смеси, с этой целью выгодно использовать подходящие смесители. Перемешивание во время старения алюмосиликатного гидрогеля позволяет ликвидировать возможные неоднородности в объеме реакционной смеси, обычно встречающиеся при синтезе цеолитов, если стадию старения осуществляют в статическом режиме. В последнем случае зародыши кристаллизации возникают случайным образом в различных местах реакционной смеси и в различные моменты времени, что приводит к присутствию нескольких промежуточных кристаллических или аморфных фаз, а также широкому и маловоспроизводимому распределению формирующихся кристаллов по размеру.

Старение геля проводят обычно в температурном интервале от 30 °С до 70 °С в течение 10-24 часов, а его кристаллизацию в статическом режиме или при перемешивании в интервале температур от 50 до 100 °С в течение 1-5 часов. Режим перемешивания такой же, как и на стадии старения геля. По окончании кристаллизации полученный цеолит выделяют согласно обычным методикам, таким как фильтрование, промывка, сушка и другие.

Таким образом, в настоящее время весьма подробно изучены закономерности кристаллизации цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В то же время весьма ограничены сведения о влиянии условий синтеза на распределение кристаллов цеолита LSX по размерам, которое оказывает большое влияние на эффективность использования цеолита в адсорбции и катализе.

1.2 Модифицирование свойств цеолита LSX при постсинтетических обработках

Известно [26, 53], что наличие катионов в пористой кристаллической структуре цеолитов обуславливает следующие особенности их как адсорбентов:

- химическая природа и содержание обменных катионов влияет на размеры входных окон в полости цеолитов;

- при обмене катионов, находящихся в полостях цеолита, на другие катионы, возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;

- специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Катионы в цеолитах, компенсирующие отрицательный заряд каркаса и способные к обмену на другие катионы из растворов (так называемые обменные катионы), во многом определяют адсорбционные и каталитические свойства цеолитов, поэтому ионный обмен является эффективным и, вместе с тем, достаточно простым средством химического модифицирования цеолитов для получения цеолитсодержащих адсорбентов с требуемыми свойствами [26,27].

Еще одним фактором, который определяет эффективность применения в практически важных областях цеолитов LSX в различных катионообменных формах, является их термическая стабильность [26]. Понимание поведения цеолитов при нагревании имеет особое значение, поскольку адсорбционные и каталитические свойства, а также эффекты молекулярного сита усиливаются в дегидратированном (прокаленном при относительно высоких температурах) состоянии, особенно для слабо адсорбирующихся молекул азота и кислорода [54].

Следует отметить, что LSX синтезируют в NaK-форме, а применяют в других катионообменных формах.

Изучено изменение адсорбционных свойств и характеристик пористой структуры (текстуры) NaK-LSX при ионном обмене катионов щелочных металлов на катион NH_4^+ в растворах NH_4Cl и дальнейшей термообработке при 200 ºС в

вакууме, при которой происходит частичное декатионирование и частичная аморфизация кристаллической решетки цеолита [55]. В результате преимущественно микропористый материал превращается в материал с микро-мезо-макропористой структурой. В последнем сохраняется значительная доля фазы цеолита LSX и соответствующих микропор. Кроме того, образуются поры двух типов: квазисферические мезопоры со средним размером 5 нм и мезо-макропоры со средним размером более 40 нм. На основании полученных результатов предложен механизм текстурных изменений в цеолите LSX, обработанном в указанных выше условиях.

Синтезированы кристаллы гидратированного цеолита Li-LSX диаметром около 10 μм и изучена подвижность катионов Li^+ и молекул воды в его пористой структуре [56]. С помощью обменной спектроскопии ^1H и ^6Li установлено, что среднее время пребывания в содалитовых клетках при 100 °C составляет около 150 мс для молекул воды и около 40 мс для катионов Li^+. Измерения самодиффузии с помощью ЯМР ПФГ при 100 °C дают коэффициент диффузии около $2*10^{-11}$ $м^2с^{-1}$ для ионов лития, что примерно на порядок ниже коэффициента диффузии воды.

Проведены сравнительные исследования характеристик пористой структуры, адсорбционной емкости по азоту и термической стабильности цеолитов LSX в Li- и Na-формах [57]. Цеолит Li-LSX был синтезирован ионным обменом катионов Na^+ на катионы Li^+ в цеолите Na-LSX. Установлено, что удельная поверхность по BET Li- и Na-форм равна 778 и 622 $м^2/г$, а объем пор - 0,40 и 0,33 $см^3/г$ соответственно. Показано, что адсорбционная способность цеолита Li-LSX к воде увеличивается, а его термическая стабильность снижается по сравнению с цеолитом Na-LSX. Количество N_2, адсорбированного цеолитами Na-LSX и Li-LSX при комнатной температуре (25 ºC), составляет 5,4 и 19,8 $мг/см^3$ соответственно [57]. Эти результаты позволяют предположить, что адсорбционные емкости по N_2 цеолитов LSX при -196 °C можно определить, в основном, по их пористости; в то время как при 25 °C адсорбционные емкости зависят как от взаимодействия молекул N_2 с катионами, так и от их пористости.

Таким образом, плотность заряда и катионный радиус (Na^+ и Li^+) заметно влияют на параметры пористой структуры, адсорбционные характеристики и термическую стабильность цеолита LSX.

При исследовании цеолита Li-LSX с Si/Al=l,0 в работах [58,59] установлено, что в его структуре имеется 96 катионов Li^+ на эл. ячейку; места SI и SII полностью заняты 32 катионами Li^+, а остальные 32 катиона одинаково распределены между местами SIII и SIII* в восьми больших полостях, то есть, 16 катионов Li^+- в SIII и 16 - на SIII*. Места SIII и SIII* находятся внутри больших полостей, но незначительно отличаются по расстоянию от плоскости четырехчленных колец и положений атома A1 в их структуре. Места SIII приписаны к положению в центре 4-членного кольца, SIII' близко к краю 4-членного кольца в 12-членных кольцах. Методом дифракции нейтронов при -263 °C была подтверждена версия о более низкой занятости высококоординированных мест SII и существенном увеличении числа катионов в больших полостях, основная часть которых находится в новых низкокоординированных местах SIII'.

В цеолите Li-LSX, получаемом ионным обменом из его Na-формы, заполнение положений SIII имеет решающее значение для эффективной адсорбции N_2 [60]. В этой работе были приготовлены цеолиты LiNa-LSX с различной степенью обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ и измерены изотермы адсорбции N_2. Значения изостерической теплоты адсорбции N_2 определены из температурной зависимости. Теплота адсорбции остается на уровне примерно 17,7 кДж/моль (как для чистого Na-LSX) при обмене катионов Na^+ на катионы Li^+ менее 70 % и возрастает при дальнейшем увеличении степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ до 22,6 кДж/моль для чистого Li-LSX). Однако увеличение не линейно, полученные результаты указывают на то, что одна молекула N_2 может адсорбироваться на двух соседних катионах. Получена связь между теплотой адсорбции и занятостью катионами Li^+ положения SIII. Авторами предполагается, что это соотношение можно использовать для оценки занятости в цеолите LSX положения SIII катионами Li^+.

Синтезированы серебросодержащие цеолиты типов Y, X и LSX, которые затем подвергнуты термической вакуумной дегидратации для образования заряженных кластеров серебра внутри цеолита [61]. Установлено влияние температуры, атмосферы и продолжительности дегидратации приготовленных образцов на адсорбцию ими азота при комнатной температуре. Показано, что образцы Ag-LSX, которые дегидратированы в вакууме при 450 °C, более активны, чем образцы, дегидратированные в вакууме при 350 °C. Наблюдаемые различия авторы объясняют изменением положения заряженных кластеров серебра в пористой структуре изученных цеолитов, которое оказывает существенное влияние на эффективность адсорбента в разделении воздуха.

Проведено сравнительное исследование термической стабильности образцов цеолитов Ba-A, Ba-X и Ba-LSX, подвергнутых термической обработке в интервале температур 200-1550°C продолжительностью до 40 часов [62]. Обнаружено, что при нагревании они по-разному претерпевают следующую последовательность превращений: цеолит → аморфная фаза → гексацелиан → цельзиан. Цеолит Ba-A характеризуется меньшей термической стабильностью, чем цеолиты Ba-X и Ba-LSX.

С целью замены цеолита LSX в Li-форме на более доступную Sr-форму в процессе разделения воздуха при переменном давлении синтезированы и изучены свойства цеолита Sr-LSX [63]. Получены обнадеживающие результаты, указывающие на возможность полной замены Li-LSX на Sr-LSX.

Проведено сравнительное исследование влияния термической дегидратации цеолита LSX в Na- и Ca-формах с Li-формой [64]. Установлено сильное влияние катионов, связанных с водой, и их распределения в микропорах LSX на эффективность в адсорбции N_2.

Цеолит NaK-LSX успешно синтезирован в гидротермальных условиях и охарактеризован методами XRD, IR и XRF [54]. Установлено, что ионный обмен на катионы Na^+, а затем Mg^{2+}, Ca^{2+} и Sr^{2+} не изменяет каркасный состав (соотношение Si / Al), фазовую чистоту и степень кристалличности цеолита LSX. По данным TGA/DTG потери массы образцов цеолита, содержащих

щелочноземельные катионы, при T_{min} и 500 °C снижаются с уменьшением плотности заряда обменных катионов. Результаты совместного исследования методами DTA и XRD, IR и XRF образцов цеолита, прокаленных при различных температурах, свидетельствуют о том, что исходный образец (Na-LSX) стабилен до более высоких температур, чем образцы, содержащие катионы щелочноземельных металлов. Кроме того, термическая стабильность цеолита снижается при увеличении размера катиона щелочноземельного металла.

Добавление очень небольших количеств катионов серебра к цеолиту Li-LSX и особых условий дегидратации приводит к получению сорбента с улучшенными адсорбционными характеристиками в процессе разделения воздуха [65]. В этой работе синтезированы образцы цеолитов LSX, содержащих не только катионы Li^+, но Ag^+. Полученные образцы для дегидратации и ускорения образования внутрикристаллических кластеров серебра обрабатывали в вакууме при различных температурах. Структурные исследования образцов AgLi-LSX, которые были дегидратированы в вакууме при 450 °C, показали присутствие в них кластеров серебра в новом положении SII*. Катионы в положении SII* более активно взаимодействуют с молекулами азота, чем в положении SII. Вакуумная дегидратация при 450 °C вызывает тепловую миграцию частиц Ag из положения SII в положение SII* и повышает эффективность такого адсорбента в разделении воздуха.

Положение катионов Li в дегидратированном LiCaNaK-LSX изучено методом спин-магнитной спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^{7}Li [66]. Обнаружено, по меньшей мере, три кристаллографически различных положения катионов Li в полостях решетки дегидратированного LiCaNaK-LSX, относящихся к местам SI^I, SII и SIII. Установлено, что, когда степень обмена катионов K^+ и Na^+ на катионы Ca^{2+} повышается с 0 до 8,5 % при постоянном содержании Li, количество положений SII и SII, занимаемых Li, несколько уменьшается, а количество мест SIII увеличивается. Повышение содержания катионов Li^+ на участках SIII связано с расположением катионов Ca^{2+} на участках SI и SII. Увеличение адсорбционной емкости по азоту, вызванное присутствием

двухвалентного катиона, объясняется увеличением занятости положений SIII катионами Li^+.

С целью уменьшения содержания лития на 70 % в цеолите LSX при сохранении эффективности адсорбента в разделении воздуха предлагается с помощью обмена из исходной NaK-формы получить Ca-форму, а затем заменить частично щелочноземельный катион на катионы Li^+ с последующей дегидратацией в мягких условиях для избежания миграции одновалентных катионов в труднодоступные для молекул адсорбата места [67]. На основании сравнения изотерм и теплот адсорбции N_2 и O_2 для образцов LiCa-LSX, Li-LSX и Ca-LSX делается вывод о том, что значительное количество катионов Li^+ в образцах с двумя катионами остается в местах SIII. Утверждается, что образец, содержащий минимальное количество лития, наиболее эффективен для производства кислорода с помощью процесса PSA [68].

Изучено расположение кластеров серебра в четко определенных диэлектрических полостях обезвоженных образцов Ag_XM_{96-X}-LSX (Ag^+, M = Na^+, Li^+): Ag_XNa_{96-X}-LSX, $Ag_XLi_YNa_{96-x}$-LSX и $Li_YAg_XNa_{96-x}$-LSX [69]. Показано, что образцы Ag_XM_{96-X}-LSX при нагреве до 623 K изменяют цвет от желтого до коричневого и даже черного. Изменение цвета образцов объясняется авторами образованием кластеров Ag-Ag. Во время термообработки кластеры серебра мигрируют в направлении двух различных возможных позиций (SII и SIII). Обнаружено, что электронные свойства Ag-кластеров сильно зависят от содержания катионов и их положения в пространстве полостей цеолита. Кроме того, адсорбционная способность N_2 и O_2, а также селективность их разделения сильно зависят от местоположения, природы, степени и порядка катионного обмена.

1.3 Адсорбция N_2 и O_2 на цеолитах A, X и LSX

С катионами цеолитов неполярные молекулы адсорбатов взаимодействуют по неспецифическому механизму [53]. При наличии у них заряда они взаимодействуют и по смешанному (неспецифическому-специфическому) механизму. Кроме катион-электронного взаимодействия, при адсорбции на цеолитах проявляются катион-дипольное и катион-квадрупольное взаимодействия. Катион-дипольное взаимодействие присуще, например, воде и сероводороду. Молекулы диоксида углерода и азота являются квадруполями [53]. По отношению к ним цеолиты характеризуются лучшей сорбционной емкостью по сравнению с другими адсорбентами.

Адсорбционные процессы разделения воздуха основаны на различиях молекулярной массы, размеров и строения молекул, содержащихся в нем. К макрокомпонентам воздуха относятся азот, кислород и аргон.

Молекулы азота и кислорода имеют разные размеры. Кинетический диаметр молекул азота составляет 3.64, а кислорода 3.46 Å (Таблица 1.1), поэтому в однороднопористом адсорбенте с порами порядка 0,4 нм быстрее адсорбируются молекулы кислорода. Воздух, приведенный в контакт с таким адсорбентом, обогащается азотом. На этом различии в размерах основано разделение воздуха с помощью углеродных молекулярных сит [2].

Таблица 1.1 – Физические константы газов [70]

	Кинетический диаметр (σ, Å)	Квадрупольный момент (μ, Å^3)	Поляризуемость (α, Å^3)
N_2	3.64	0.31	1.4
O_2	3.46	0.10	1.2
CH_4	3.80	0	2.6
CO_2	3.30	0.64	1.9

Молекулы азота, в отличие от молекул кислорода, содержат π-электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет

0.31, а для кислорода 0.10 $Å^3$. Благодаря большему квадрупольному моменту азот лучше, чем кислород, адсорбируется на адсорбентах, поверхность которых заряжена положительно или имеет локальные положительные заряды. Такими адсорбентами являются цеолиты.

К основным факторам, влияющим на активность цеолитов в адсорбции азота, в первую очередь, следует отнести количество катионов в цеолите, их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона, $e=Z/r^2$, где Z и r - заряд и радиус катиона [26,27,71].

Сделан вывод, что основное взаимодействие молекул O_2 осуществляется с доступными внекаркасными катионами в структуре цеолита и кислородными атомами кристаллической решетки [72]. Таким образом, при адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадруполей азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита [73]. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом [70], и поэтому вклад специфической составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже [26,27]. Дисперсионные взаимодействия для Ar на цеолитах выше, чем для O_2, поскольку он имеет большую молекулярную массу. Однако кислород адсорбируется как за счет дисперсионных сил, так и за счет специфического взаимодействия, и по сумме сил адсорбция кислорода на цеолитах такая же, как и у аргона [27,74].

Адсорбция азота и кислорода на катионообменных формах цеолитов А и Х

Долгое время в промышленных адсорбционных процессах для разделения воздуха использовались цеолиты типов А и Х, что привело к накоплению значительного объема данных по адсорбции азота и кислорода на этих материалах. Результаты исследований, проведенных до 1991 года, были систематизированы и обобщены в обзоре [4], поэтому далее рассматриваются данные более поздних работ.

Доступность катионов для адсорбции определяется как особенностями кристаллической структуры цеолита, так и общим количеством катионов. Чем больше катионов присутствует, тем бóльшая их доля располагается в доступных позициях. В цеолитах X катионы могут занимать шесть различных позиций (Рисунок 1.1). В гидратированном цеолите Na-X катионы Na+ локализованы в позициях SI, SI′, SII, SII′, SIII и SIII′, а остальные катионы и молекулы воды ведут себя как сильный электролит, свободно перемещаясь в полостях цеолита. При дегидратации молекулы воды удаляются, что может привести к смещению катионов из исходных позиций вблизи кислородного каркаса [26, 75].

Исследования адсорбции азота при 25 °C на высокодисперсных фожазитах с различным соотношением Si/Al (1,0; 1,23; 1,69) в Li-, Na-, K-, Mg- и Ca-катионообменных формах с разной степенью обмена (от 0 до 100 %) показали, что адсорбционная емкость по азоту увеличивается с ростом поляризуемости катионов [76, 77]. Наибольшая эффективная адсорбционная емкость и коэффициент разделения смеси N_2/O_2 наблюдаются у цеолитов в Li-форме. Использование Li-содержащих цеолитов, таких как Li-X и $LiMe^+X$, способствует увеличению выхода кислорода [78-80]. Литий среди одновалентных катионов демонстрирует аномально высокие значения начальной теплоты адсорбции и селективности, сопоставимые только с показателями Ca-X при степени обмена более 90 %.

В цеолите X катионы Li^+ благодаря своему малому размеру (0,68 Å) преимущественно занимают позиции SI′ и SII, находясь почти в плоскости 6-членного кольца, тогда как более крупные катионы Na^+ (0,95 Å) располагаются выше плоскости кольца в тригонально-пирамидальной координации с молекулами O_2 [81]. Это делает катионы Li^+ в позициях SII менее доступными для адсорбатов и приводит к более слабым взаимодействиям и меньшим значениям теплоты адсорбции. Однако при полном замещении катионов Na^+ в позициях SII катионами Li^+ наблюдается резкий рост теплоты адсорбции.

Исследования [82] показали, что при степени обмена катионов Na^+ на Li^+ более 80 %, адсорбция азота значительно увеличивается. Авторы отмечают, что

катионы Li^+ в позициях SIII, которые составляют не более 20 % от общего количества катионов, играют ключевую роль в адсорбции азота. Эти катионы находятся в свободном состоянии на поверхности больших полостей цеолита X и создают сильное электростатическое поле, что делает их предпочтительными центрами адсорбции. При степени обмена менее 80 % катионы Li^+ располагаются в позициях SI и SII, что приводит к низкой адсорбционной емкости.

Для снижения стоимости адсорбентов предложено использовать смешанные катионные формы цеолитов с уменьшенным содержанием Li^+ за счет введения щелочноземельных металлов. Однако при содержании более 5 % щелочноземельных металлов адсорбционная способность по кислороду также возрастает, что снижает селективность по азоту [82].

В работе [83] изучены изотермы адсорбции N_2 и O_2 на цеолитах Li-X, Ag-X и LiAg-X при температурах 25 и 50 °C. Цеолит Ag-X демонстрирует высокую термостабильность, а адсорбция азота на нем объясняется образованием π-комплексов, что подтверждается расчетами для модельных систем. Однако из-за затрудненной десорбции азота цеолит Ag-X не подходит для разделения воздуха. Цеолит LiAg-X, напротив, показывает более высокую адсорбционную емкость и перспективен для разделения воздуха, хотя его высокая стоимость может ограничивать применение.

Согласно [18], снижение теплоты адсорбции азота на цеолитах X с катионами Ca^{2+}, Ba^{2+} и Sr^{2+} по сравнению с одновалентными катионами связано с тем, что двухвалентные катионы занимают позиции SII, тогда как одновалентные катионы располагаются также в более доступных позициях SIII, что усиливает взаимодействие с адсорбатами.

Особенно ярко это проявляется в случае цеолита Ca-A, где при степени обмена на Ca^{2+} более 90 % наблюдается аномально высокая адсорбционная емкость и теплота адсорбции [84]. Авторы связывают это с повышенной доступностью позиций, занимаемых катионами Ca^{2+}.

Исследования цеолитов X с редкоземельными элементами, такими как церий, показали, что обмен Na^+ на Ce^{3+} снижает количество катионов и, соответственно, адсорбцию азота до уровня адсорбции кислорода [85].

В работах [86, 87] изучены серебросодержащие формы цеолитов A и X. Цеолит Ag-A, полученный путем одноразового обмена, демонстрирует адсорбционную емкость в 1,5 раза выше, чем у цеолита Ca-A, с коэффициентом селективности разделения N_2/O_2 от 5 до 14. Преимущество Ag-A заключается в легкости глубокого обмена Na^+ на Ag^+ (до 88 %) при комнатной температуре, в отличие от многоэтапного процесса для Ca-A и Li-X. Авторы объясняют высокую адсорбционную емкость Ag-A образованием кластеров серебра внутри полостей цеолита, которые создают сильное электростатическое поле, взаимодействующее с молекулами азота.

Адсорбция азота и кислорода на катионообменных формах цеолита LSX

Адсорбции азота и кислорода на цеолитах LSX посвящено множество исследований. Наибольшей активностью обладают Li-, Ca- и Sr-формы этих адсорбентов [65, 87-89]. В работах [90-92] подробно описаны характеристики низкокремнистых фожазитов с соотношением Si/Al = 1,0–1,1, а также рассмотрены теоретические аспекты их сорбционных свойств. В [65] дополнительно изучено влияние структуры на адсорбцию азота в смешанных Li-, Ag-LSX цеолитах.

В [93] с помощью спектральных методов исследованы центры специфической сорбции азота в цеолитах Na-LSX и Li-LSX. Установлено, что адсорбция азота на катионах лития в позициях SII и SIII' более интенсивна и приводит к снижению интенсивности соответствующих полос поглощения. В то же время адсорбция азота на катионах Li в позициях SII значительно слабее. В цеолите Na-LSX сорбция азота на катионах Na^+ в позициях SIII также сильнее, чем в позициях SII.

Исследования адсорбции компонентов воздуха на цеолитах Li-LSX позволили сделать следующие выводы [94]:

- Катионы лития в Li-LSX демонстрируют наибольшую энергию взаимодействия с N_2, причем энергетика сорбции остается относительно однородной (~25–28 кДж/моль) при концентрации N_2 до 2 моль/кг.

- Внутри одной большой полости Li-LSX адсорбируется около четырех молекул N_2 на энергетически однородных центрах, что указывает на наличие примерно четырех эквивалентных позиций Li, доступных для молекул N_2.

- Специфическое взаимодействие Li-LSX с молекулами N_2 значительно сильнее, чем с O_2 (11–13 кДж/моль), которое можно считать практически неспецифическим.

- Различия в адсорбции N_2 и O_2 на Li-LSX обусловлены как разницей в квадрупольных моментах, отвечающих за электростатическое взаимодействие N_2 с катионами Li, так и расположением катионов.

- Значения изостерических теплот адсорбции для обоих газов на Li-LSX при адсорбции до 4–8 моль/кг, характеризующих неспецифические взаимодействия, различаются на 3–4 кДж/моль.

В работе [96] описаны методы подготовки и определения адсорбционных характеристик цеолита Li-LSX. На основе данных по адсорбции азота при комнатной температуре и литературных данных по нейтронной дифракции авторы пришли к выводу, что катионы Li^+ одновременно локализованы в смежных позициях I и I' решетки цеолита [96]. При этом избыток катионов лития (Li/Al > 1) не влияет на адсорбционные свойства образцов по кислороду при комнатной температуре.

Результаты исследования промышленного образца цеолита LSX, представленные в [97], подтверждают его высокую селективность по отношению к азоту (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Константы Генри, теплоты адсорбции и Кр для N_2, O_2 и Ar на Li-LSX [97]

T, °C	K, моль/кг/атм			q^0, ккал/моль			$Кр_{O2-Ar}$	$Кр_{N2-O2}$
	Ar	O_2	N_2	Ar	O_2	N_2		
0,1	0,262	0,300	-	-	-	-	1,15	-

Продолжение таблицы 1.2

T, °C	K, моль/кг/атм			q^0, ккал/моль			$Кр_{O2-Ar}$	$Кр_{N2-O2}$
	Ar	O_2	N_2	Ar	O_2	N_2		
55,1	-	0,110	0,611	-	-	-	-	5,55
30,1	0,156	0,157	-	2,75	3,22	5,87	1,01	-
65,1	0,098	0,096	0,458	-	-	-	0,98	4,77

Влияние условий подготовки цеолитов A, X и LSX на их адсорбционные свойства по азоту и кислороду

Как показали ранее проведенные исследования [98-100], адсорбционные свойства цеолитов по отношению к азоту и кислороду во многом зависят от условий подготовки и хранения адсорбентов. Было установлено, что присутствие воды и CO_2 в воздухе, поступающем на разделение, негативно влияет на адсорбционную емкость и селективность адсорбентов по азоту. Диоксид углерода может как физически сорбироваться, так и хемосорбироваться на цеолитах, что приводит к снижению их адсорбционной способности по отношению к другим адсорбатам. Влияние предварительно адсорбированной воды авторы работы [101] объясняют процессом гидроксилирования двухвалентных катионов, в ходе которого протекает реакция гидратации:

$$M^{n+} + xH_2O \rightarrow MOH^{+}(n\text{-}e) + eH^{+} + (x\text{-}e)H_2O$$

где M – катион, n – его валентность (2 или 3), x =1-6 и e =1-2.

Продукты реакции гидратации снижают адсорбционную емкость цеолитов и их стабильность. Гидроксилированные многовалентные катионы, такие как $CaOH^{+}$, не являются активными центрами для селективной адсорбции азота. Кроме того, цеолитная решетка неустойчива к воздействию ионов H^{+}. Равновесие может быть смещено в сторону уменьшения негативного воздействия путем минимизации количества воды в цеолите, особенно при температурах выше 150 °C во время активации.

Исследования влияния температуры дегидратации [95, 99] на содержание остаточной воды в цеолитах различных типов и их адсорбционную способность по отношению к азоту и кислороду показали, что с повышением температуры

содержание остаточной воды снижается, но скорость и предельные значения этого снижения варьируются в зависимости от типа цеолита. Например, при 400 °C содержание воды в цеолитах Ca-A, Ca-X и Ca-LSX значительно превышает содержание воды в цеолите Na-X при 200 °C. Снижение остаточной воды по-разному влияет на адсорбционные свойства: у цеолита Ca-X наблюдается рост адсорбции как азота, так и кислорода, у Na-X увеличивается емкость по кислороду, но снижается по азоту, а у Ca-X отмечается незначительное увеличение емкости по кислороду.

Поскольку вода адсорбируется на катионах с наибольшими значениями теплоты адсорбции, она становится сильным конкурентом азоту за активные центры сорбции. Присутствие воды в воздухе, поступающем на разделение, негативно влияет на адсорбционную емкость и селективность адсорбентов по азоту. Однако, как отмечают авторы [102], молекулы воды, введенные в дегидратированный цеолит X извне, оказывают меньшее влияние на адсорбцию азота по сравнению с остаточной водой после дегидратации. Это связано с гетерогенностью адсорбционных центров и диффузионными ограничениями для воды в цеолите. Кроме того, в процессе дегидратации катионы могут смещаться из позиций, где они были окружены молекулами воды, в позиции вблизи кислородного каркаса, которые недоступны для молекул азота.

Результаты экспериментов по дегидратации цеолита Na-X в атмосфере осушенного (содержание $H_2O < 0{,}12$ г/м³) и влажного воздуха (содержание $H_2O \sim 14$ г/м³) при температурах 100–500 °C представлены на рисунке 1.2 [103]. Видно, что остаточное содержание воды в адсорбенте монотонно снижается с повышением температуры прокаливания. Аналогичная зависимость наблюдается для равновесной емкости по кислороду. Однако зависимость емкости по азоту от температуры прокаливания имеет более сложный характер: максимальное значение емкости по азоту достигается при 400 °C.

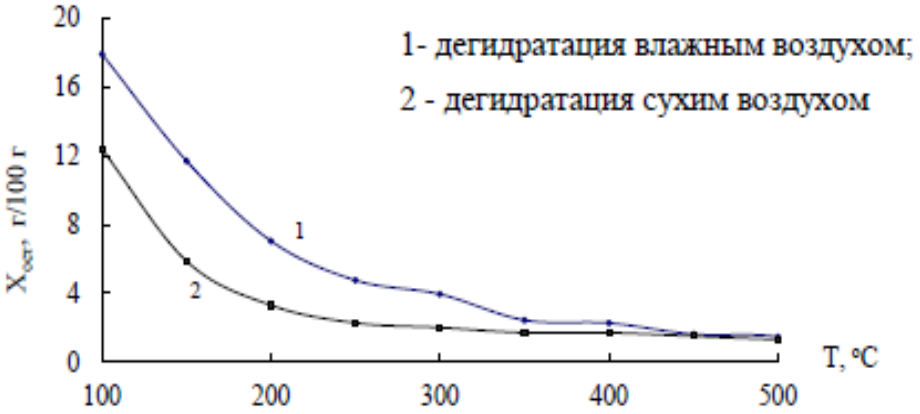


Рисунок 1.2 - Зависимость остаточного влагосодержания цеолита Na-X от температуры дегидратации и содержания воды в газовой фазе [103]

При минимальном значении остаточного влагосодержания, достигнутом при 550 °C, наблюдалось снижение адсорбции азота и максимальное увеличение адсорбции кислорода. У цеолитов Li-X и LiMg-X с повышением температуры дегидратации и снижением остаточного влагосодержания отмечалось постепенное увеличение равновесной адсорбции азота, сопровождающееся ростом адсорбции кислорода [103, 104].

Результаты экспериментов [104] подчеркивают, что содержание воды в структуре цеолита является ключевым фактором, определяющим его емкость по тому или иному газу. Важную роль играет также перемещение катионов в структуре цеолита, в частности их миграция в содалитовые ячейки и гексагональные призмы при высоких температурах и значительной степени дегидратации [99].

В работе [75] изучено влияние остаточного влагосодержания на адсорбцию компонентов воздуха цеолитами Li-X, LiAg-X и Ag-X. Установлено, что даже небольшое количество воды в цеолите Li-LSX существенно снижает его адсорбционную способность по азоту. В этой связи для сохранения адсорбционных свойств цеолитов необходима их дегидратация сразу после получения, а также хранение в безводной атмосфере.

Таким образом, предварительная подготовка адсорбентов перед загрузкой в адсорберы установок для разделения газов является критически важной

операцией, обеспечивающей высокую степень разделения и чистоту продукта. Несмотря на то, что дегидратация цеолитов проводится при высоких температурах из-за их высокой активности к парам воды, остаточное влагосодержание в твердой фазе может оставаться значительным и влиять на адсорбцию слабо сорбирующихся газов, таких как азот и кислород [102, 103].

При организации процесса разделения воздуха также необходимо учитывать наличие в воздухе аргона, воды и диоксида углерода. Аргон адсорбируется и диффундирует в цеолитах аналогично кислороду. В адсорбционном процессе разделения воздуха на цеолитах невозможно получить газ с содержанием кислорода более 95,8 % (остальное — аргон). На практике обогащенный поток содержит 95–95,6 % кислорода.

Процессы получения кислорода адсорбционным разделением воздуха

Основной сферой применения цеолитов LSX в различных катионообменных формах являются крупные автономные промышленные установки для разделения воздуха методом адсорбции с безнагревной регенерацией адсорбента – короткоцикловая безнагревная адсорбция (КБА, PSA). Детальное рассмотрение различных аспектов этого процесса представлено в работах [4, 5, 74], поэтому в данном разделе приведены лишь его ключевые характеристики.

Использование технологии КБА экономически оправдано для установок с производительностью по кислороду от 15 до 1000 м³/ч, а в некоторых случаях – до 10 000 м³/ч [105].

К основным преимуществам установок PSA относятся полная автоматизация процессов, компактные размеры, возможность быстрого запуска и остановки, более низкая стоимость оборудования по сравнению с установками низкотемпературной ректификации, простота эксплуатации и длительный срок непрерывной работы.

Существует три основных метода организации адсорбционного получения кислорода: напорный – Pressure Swing Adsorption (PSA), вакуумный – Vacuum Swing Adsorption (VSA) и комбинированный – Vacuum Pressure Swing Adsorption (VPSA). В установках VSA кислород получают при атмосферном давлении, а

регенерацию адсорбента проводят при пониженном давлении. Благодаря модернизации и оптимизации адсорбционного цикла, а также разработке более эффективных адсорбентов для азота, производство установок VSA значительно расширилось. В напорных схемах продукционный газ получают при давлении выше атмосферного (обычно 5–7 атм), а регенерация осуществляется при сбросе давления до атмосферного. В комбинированных схемах (VPSA) используется изменение давления от повышенного до пониженного относительно атмосферного [105, 106].

Типичная схема получения кислорода по методу PSA включает два адсорбера, работающих попеременно в режимах адсорбции и регенерации (Рисунок 1.3).

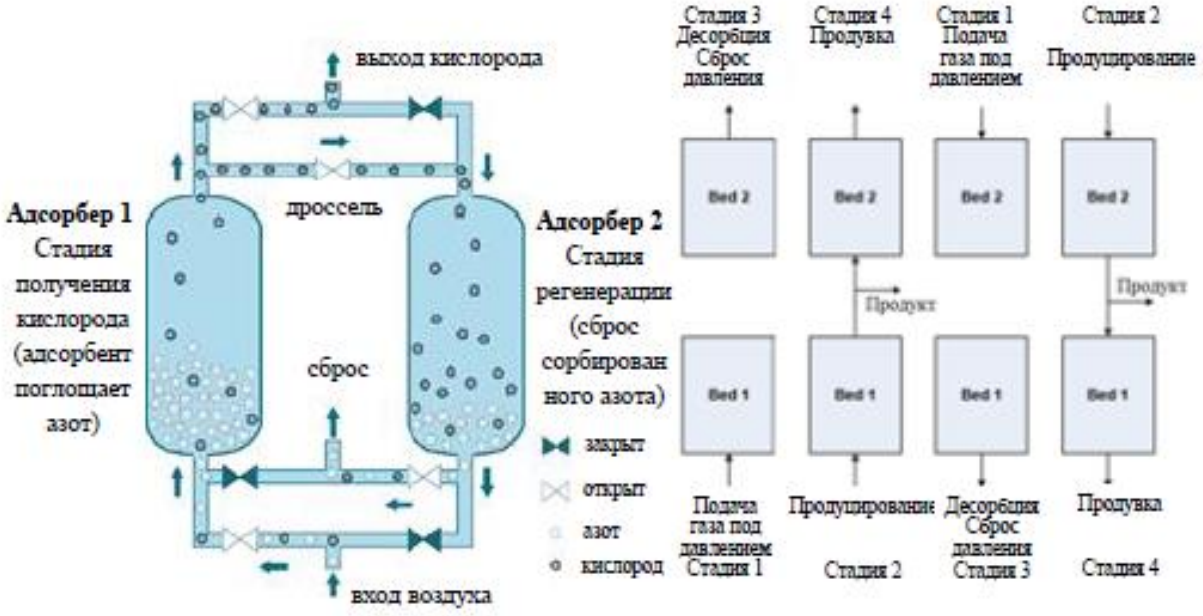


Рисунок 1.3 - Схема двухадсорберного четырехстадийного процесса PSA [105]

Воздух под повышенным давлением подается в адсорбер 1, где фронтальный слой адсорбента насыщается азотом. Фронт адсорбции перемещается по направлению потока воздуха до полного насыщения сорбируемым компонентом (азотом). Часть производимого кислорода на выходе из аппарата направляется на противоточную продувку адсорбера 2, который работает в режиме регенерации (при атмосферном давлении). На второй стадии в

аппарате 1 происходит десорбция адсорбированного азота при сбросе давления до атмосферного, и азот удаляется из системы, в то время как в адсорбере 2 давление повышается до уровня адсорбции за счет подачи воздуха. На третьей стадии адсорбер 2 производит кислород, часть которого используется для противоточной продувки адсорбера 1. На четвертой стадии давление в адсорбере 2 снижается, а в адсорбере 1 повышается, после чего цикл повторяется.

Одноступенчатая схема, представленная на рисунке 1.3, позволяет получить продукционный поток, обогащенный кислородом. В аппарате для удаления влаги и диоксида углерода используется дополнительный слой адсорбента, тогда как основной слой отвечает за поглощение азота. Длительность цикла при такой организации процесса варьируется от нескольких секунд до нескольких минут.

Максимальная концентрация кислорода, которую можно достичь на установках, работающих по схеме PSA, не превышает 95,5 % об. Это ограничение связано с близкими значениями адсорбции кислорода (O_2) и аргона (Ar).

Степень извлечения кислорода у современных мировых производителей составляет 8,0–8,5 % для напорных схем и около 12 % для схем с вакуумированием. Степень извлечения кислорода определяется как отношение объема полученного продукционного газа к объему затраченного воздуха, выраженное в процентах, и зависит от концентрации кислорода в продукте [74, 105].

Для адсорбционного разделения воздуха с целью получения кислорода используются цеолиты в виде гранул диаметром от 0,5 до 5,0 мм. В таких условиях ключевую роль в процессах переноса играет диффузия в пористой структуре гранул. При этом эффективный коэффициент диффузии азота ниже, чем у кислорода, из-за его более высокой адсорбируемости. Согласно данным работы [95], кинетические коэффициенты ($K = De/R^2$, где De – эффективный коэффициент диффузии, R – радиус гранул) при R = 0,35 мм и атмосферном давлении для кислорода и азота составляют 62 и 19,7 соответственно. С увеличением радиуса гранул кинетический коэффициент резко снижается, что приводит к уменьшению эффективности процесса. На практике это проявляется в

том, что высокая концентрация кислорода в продукте (≥90 %), легко достигаемая при использовании гранул диаметром ≤1 мм, становится труднодостижимой для гранул диаметром 2–3 мм и полностью недостижимой при диаметре гранул более 3 мм.

1.4 Адсорбция CO_2 на различных катионообменных формах цеолита LSX

Процессы декарбонизации некоторых газов (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.) могут осуществляться с использованием синтетических цеолитов [107-109]. Диаметр молекул диоксида углерода составляет ~3,3А, что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства молекулярных сит. Молекулы CO_2 не обладают дипольным моментом, однако их квадрупольный момент достаточно высок ($0,64А^3$), что способствует специфическому взаимодействию квадруполя молекулы с катионами щелочных или щелочноземельных металлов, входящих в состав кристаллической решетки цеолитов.

На поверхности цеолитов наблюдаются физическая и химическая адсорбция CO_2. Цеолиты признаны эффективными адсорбентами CO_2, которые способны адсорбировать и десорбировать CO_2. Самые известные цеолиты X, ZSM-5 и MCM-41 способны к адсорбции CO_2 при высоких давлениях и низких температурах от 0,15 до 5,5 ммоль CO_2/(г цеолита) в интервале температур от 0 до 100 ^oC в сочетании со степенью необратимой адсорбции ниже 10 % [110–116].

В обзоре [7] на основании анализа литературных данных по адсорбции CO_2 на цеолитах различных структурных типов авторы выделяют следующие основные факторы, определяющие ее эффективность. Адсорбция CO_2 на цеолитах во многом определяется основными свойствами цеолита и электрическим полем, формирующимся в его полостях. Эти два параметра зависят от различных факторов, включая природу, распределение и количество обменных катионов в

пористой структуре цеолита. Основные свойства и электрическое поле обычно обратно пропорциональны отношению Si/Al.

Кроме того, адсорбция CO_2 может быть ограничена размерами пор конкретного цеолита и образованием карбонатов при хемосорбции углекислого газа.

Полярность молекул, сорбированных в порах цеолитов, представляют собой очень важный фактор, влияющий на их взаимодействие с электрическим полем. Адсорбаты, которые имеют весьма большой квадрупольный момент, такие как CO_2, могут сильно взаимодействовать с электрическим полем цеолитов, и это способствует их адсорбции.

Давление, температура и присутствие воды являются наиболее важными параметрами процесса адсорбции CO_2. Количество адсорбированного CO_2 увеличивается с ростом давлением газовой фазы и уменьшается с ростом температуры. Наличие воды значительно снижает адсорбционную способность цеолитов за счет уменьшения силы и увеличения неоднородности электрического поля, а также образования бикарбонатов. Таким образом, оптимизация структурных характеристик цеолитов и условий процесса может значительно увеличить их адсорбционную способность по CO_2 и, тем самым, может повлиять на разработку более эффективных адсорбентов для улавливания промышленных выбросов CO_2.

Методом изостерической сорбции исследовано сорбционное равновесие CO_2 на Na-LSX и Na-X фирмы UOP, получен полный набор термодинамических функций сорбции, т.е. энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса сорбции и концентрационных зависимостей [117]. На основании полученных результатов сделан вывод о заметном преимуществе цеолита Na-LSX по сравнению с цеолитом Na-X. В области полного заполнения пор цеолита значения термодинамических функций приближаются к значениям, типичным для фазового перехода CO_2 в твердое состояние. Однако ни для одной из исследованных систем CO_2-цеолит в структуре микропор не происходит фазового перехода.

В настоящее время важное значение имеет очистка парниковых газов от CO_2 и N_2O из газовых смесей [118,119]. В некоторых случаях эта проблема может быть решена с помощью адсорбционных методов [120]. CO_2 и N_2O имеют одинаковые молекулярные массы и близкие значения давления насыщенных паров при температуре окружающей среды. Главной отличительной чертой этих молекул с адсорбционной точки зрения является их разный диполь и квадрупольные моменты. Меньший квадрупольный момент N_2O по сравнению с CO_2 является причиной более низкой адсорбции N_2O цеолитами. Тем не менее, N_2O имеет заметный дипольный момент, который отсутствует в CO_2, и это может в некоторой степени компенсировать отсутствие квадрупольного момента.

В [121] обсуждается влияние обмена в цеолите LSX исходных катионов K^+ и Na^+ на катионы Li^+ и NH_4^+ на адсорбционную селективность полученных катионообменных форм. Образцы после обменных обработок были высушены под вакуумом при 40 °C. Селективность адсорбции по диоксиду углерода и закиси азота оценивали по изотермам адсорбции этих газов при 0 °C, как отношение количеств поглощенных CO_2 и N_2O при выбранных давлениях. Перед экспериментами по адсорбции образцы дополнительно подвергали термообработке при 200 °C под вакуумом. На основании полученных результатов авторы предполагают, что при высокой степени обмена катионы NH_4^+, в основном, занимают более открытые позиции SIII, в то время как большая часть более лабильных катионов Li^+ занимает внутренние позиции SI (SI’) и SII (SII’), в которых они защищены атомами кислорода. После вакуумной дегазации при 200 °C катионы NH_4^+ превращаются в катионы H^+, которые остаются в положениях SIII, делая поверхность цеолита электрически более однородной. В результате увеличивается роль дисперсионных взаимодействий, которые ввиду одинаковых молекулярных масс CO_2 и N_2O и близких давлений насыщенных паров должны приводить к близким величинам адсорбции при определенных давлениях. Катионы Li^+ обменивается на катионы NH_4^+, локализованные в позициях SIII только в некоторой степени. Остальные катионы Li^+ проникают во внутренний объем цеолитного каркаса и обмениваются там с щелочными

катионами. В результате это лишь частично увеличивает электрическую неоднородность поверхности, и, таким образом, наблюдается промежуточная селективность LSX-NH_4-Li по сравнению с LSX-Li и LSX-NH_4. Перемещение различных катионов в положениях SIII, очевидно, изменяет кислотно-основные свойства LSX. Это может дополнительно изменить селективность адсорбции по CO_2 и N_2O [122,123]. Следует отметить, что обмен щелочных катионов на катионы H^+ приводит к появлению кислотных центров и уменьшает способность к адсорбции CO_2.

Производство кислорода и азота в больших объемах из атмосферного воздуха осуществляется путем криогенной дистилляции. Перед подачей в блок разделения воздуха окружающий воздух должен быть предварительно очищен путем удаления следовых примесей, таких как CO_2, пары H_2O и легкие углеводороды (например, CH_4), до допустимых пределов от единиц до десятых млн долей.

В [119] сравнивали адсорбционные характеристики цеолитов X и LSX в Li-, K-, Ca-формах в процессе удаления следовых количеств паров CO_2, CH_4 и H_2O. Были измерены изотермы до очень низких парциальных давлений. Авторы делают вывод о преимуществе образца цеолита Li-LSX перед остальными образцами при предварительной очистке воздуха.

Методами адсорбционной микрокалориметрии и вакуумной адсорбции с изменением давления (VPSA) изучено влияние катионов Li^+, Na^+ и Ca^{2+} в цеолите LSX на селективную адсорбцию диоксида углерода из смеси CO_2-CH_4 [124]. Показано, что по величинам дифференциальной теплоты адсорбции CO_2 образцы располагаются в следующий ряд: Li-LSX → Na-LSX → Ca-LSX. Полученные результаты указывают на самое сильное взаимодействие CO_2 с образцом Li-LSX из-за максимальной поляризующей способности этого катиона. Экспериментально установлено, что среди исследованных образцов время появления CO_2 после слоя адсорбента самое большое и максимальное количество адсорбированного диоксида углерода характерно для Na-LSX цеолита. Сделан

вывод, что Na-LSX является наиболее предпочтительным цеолитным адсорбентом при выделении CO_2 из смеси CO_2-CH_4.

Цеолит Li-LSX исследован в качестве сорбента диоксида углерода, образующегося при сжигании углеводородов в кипящем и неподвижном слоях катализатора полного окисления [125]. Обнаружена высокая стабильность адсорбента при 60 °C в течение 85 сорбционных циклов продолжительностью 35 ч. При этом Li-LSX демонстрирует незначительную разницу в адсорбционной способности (около 2,45 ммоль CO_2/г) на протяжении всех циклов после первоначального прокаливания при 550 °C (2 мин) и циклической адсорбции при 60 °C (6 мин) и десорбции при 420 °C (5 мин). Скорость адсорбции CO_2 увеличивается с повышением парциального давления CO_2 в результате улучшения диффузии последнего. Основываясь на полученных результатах, авторы делают вывод о перспективности сорбента на основе цеолита Li-LSX для улавливания диоксида углерода после сгорания углеводородов.

В [126] отмечается, что небольшие количества воды могут ингибировать адсорбцию CO_2 на различных катионных формах цеолитов X (Na-LSX, Li-LSX, Ca-X), особенно для цеолитов Na-LSX при 35 и 70 °C. По мнению этих авторов, ингибирующее действие воды может быть связано с уменьшением силы и увеличением неоднородности электростатического поля цеолитов, вызванным высокой адсорбцией воды на обменных катионах из-за своей сильной полярности.

К недостаткам селективного выделения диоксида углерода синтетическими цеолитами можно отнести то, что при наличии влаги в первую очередь будут сорбироваться молекулы воды, а не CO_2, что приведет к заметной потере активности цеолитсодержащих сорбентов по целевому компоненту. Поэтому их применение целесообразно в процессах, когда требуется одновременное удаление паров воды и диоксида углерода, либо поглощение CO_2 из обезвоженных систем.

Заключение по главе 1

Эффективность использования того или иного цеолита в адсорбционных процессах определяется, в основном, природой и содержанием катионов, компенсирующих отрицательный заряд каркаса и способных к обмену на другие катионы, а также характеристиками пористой структуры. Поэтому преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и Х заключается в том, что в нем сочетается открытая пористая структура, присущая цеолиту Х и максимальное количество обменных катионов, характерное для цеолита А.

В настоящее время основной областью применения катионообменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода разделением воздуха с применением адсорбционных технологий. Кроме того, в литературе приводятся сведения о использовании цеолита LSX в качестве адсорбента в процессах декарбонизации некоторых газов (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.). Рассматривается возможность использования указанного цеолита для хранения водорода и т.д.

Анализ литературных данных по синтезу цеолита NaK-LSX показывает, что весьма подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, которые основаны на гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей состава $(5.0\text{-}5.5)Na_2O\times(1.6\text{-}1.65)K_2O\times Al_2O_3\times(2.0\text{-}2.2)SiO_2\times(120\text{-}130)H_2O$, приготовленных смешением гидроксидов натрия и калия, алюмината и силиката натрия, в интервале температур от 60 до 100 °С в течение 40-48 часов. Необходимо отметить, что в кристаллизационном растворе должны присутствовать не только гидратированные катионы натрия, но и калия, иначе из тех же самых строительных элементов формируются кристаллы цеолита А.

Следует отметить, что кристаллизации гелей предшествует стадия их старения при температурах ниже 50 °С, условия осуществления которой

оказывают большое влияние на дисперсность кристаллов цеолита. В литературе имеются работы, посвященные исследованию влияния условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолитов А и Y, однако аналогичные сведения для цеолита LSX весьма ограничены.

Из анализа данных, изложенных выше и посвященных приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSX, а также изучению их характеристик, следует, что основное внимание исследователи уделяют Li-форме, так как из-за малых размеров катионов Li^+ для них характерна максимальная поляризующая способность, которая важна при адсорбции слабо адсорбирующихся молекул азота, кислорода и закиси азота. Приведены характеристики пористой структуры, адсорбционной емкости по азоту и термической стабильности цеолитов LSX в Li- и Na-формах. При этом отмечается, что цеолит Li-LSX синтезирован не из исходной NaK-формы, а ионным обменом катионов Na^+ на катионы Li^+ в предварительно полученном цеолите Na-LSX. В противном случае происходит аморфизация кристаллической решетки цеолита. Показано, что адсорбционная способность цеолита Li-LSX по парам воды увеличивается, а его термическая стабильность снижается по сравнению с цеолитом Na-LSX.

При сравнении адсорбционных характеристик цеолитов X и LSX в Li-, K-, Ca-формах в процессе удаления следовых количеств паров CO_2, CH_4 и H_2O сделан вывод о преимуществе образца цеолита Li-LSX перед остальными образцами при предварительной очистке воздуха.

Таким образом, из анализа данных, изложенных в литературном обзоре и посвященных приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSX, а также изучению их характеристик, следует, что основное внимание исследователи уделяют Li-форме, так как из-за малых размеров катионов Li^+ для них характерна максимальная поляризующая способность, которая важна при адсорбции слабо адсорбирующихся молекул азота, кислорода и закиси азота. Весьма подробно изучены свойства Ag-LSX, гораздо меньше информации о других, более

доступных и менее дорогих катионообменных формах. Сведения о их получении и применении разрознены и не систематизированы.

В связи с вышеизложенным, разработка перспективных для практической реализации методов синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности, близкой к 100 %, в различных катионообменных формах и изучению их физико-химических свойств является важной и актуальной задачей.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Методики синтеза цеолитов LSX в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах

Методика синтеза цеолита NaK-LSX

Цеолит NaK-LSX кристаллизовали из аморфного щелочного силикаалюмогидрогеля, приготовленного смешением растворов гидроксидов натрия и калия, силиката натрия (с концентрацией по SiO_2 равной 110-200 г/л и силикатным модулем 2,6-3,0) и алюмината натрия (с концентрацией по Al_2O_3 равной 260-330 г/л и каустическим модулем 1,5-2,0). При смешении исходных реагентов получали реакционную смесь (РС) следующего состава: (5.0-5.5)Na_2O×(1.6-1.65)K_2O×Al_2O_3×(2.0-2.2)SiO_2×(120-130)H_2O. Старение геля проводили при 15-50°С в течение 24-72 часов. Его кристаллизацию осуществляли при ступенчатом температурном режиме: при 70°С в течение 3 часов, затем при 98°С в течение 2 часов. Для термостатирования при старении и кристаллизации гелей использовали криотермостат жидкостный LOIP FT-211-25 с диапазоном рабочих температур от –25 до +100 °С. После окончания синтеза твердую фазу отделяли от маточного раствора, отмывали от избытка щёлочи до pH ~7,0-8,0 и сначала высушивали при 110-120°С, затем прокаливали при 450 °С в течение 3 часов.

В качестве образца сравнения использовали цеолит Na-X, который кристаллизовали из реакционной смеси состава (2,3-2,4) $Na_2O·Al_2O_3·$(3,0-3,1)$SiO_2·$(78-80)H_2O на промышленной установке ООО «ИСХЗК».

Методика ионного обмена катионов K^+ и Na^+ на катионы K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите LSX

К-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формы цеолита LSX синтезировали ионным обменом в водных растворах соответствующих хлоридов.

Из анализа литературных данных по ионному обмену на цеолитах [Глава 1, п. 1.2] следует, что закономерности указанного процесса зависят от физико-

химических свойств цеолита (тип, степень кристалличности, содержание катионов K^+ и Na^+, размер кристаллов), отношения концентраций катионов K^+ и Na^+ в цеолите и обменных катионов в растворе до обмена (G, г-экв./ г-экв.), а также концентраций последних и температуры.

Ионный обмен катионов K^+ и Na^+ на катионы K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите LSX проводился при следующих условиях: температура 70 °C, исходная концентрация соли в растворе 70 г/л (при избытке катиона, на который происходит обмен, по отношению к катионам K^+ и Na^+ в цеолите), продолжительность 2 часа, в изотермическом реакторе периодического действия при перемешивании. Степень обмена K^+ и Na^+ на другие катионы регулировали количеством обменов (от 1 до 6) без промежуточных термообработок.

2.2 Методики исследования физико-химических свойств полученных образцов

Определение химического состава

Определение содержания щелочных и щелочноземельных металлов (в пересчете на оксид) проводили пламенно-фотометрическим методом на приборе типа «ПФА-311» [127]. Пробу цеолита предварительно переводили в раствор. Для этого в платиновую чашку с погрешностью не более 0,0002 г отвешивали на аналитических весах около 0,4 г подготовленной к химическому анализу пробы. Навеску смачивали несколькими каплями дистиллированной воды, добавляли 15 мл плавиковой кислоты и 0,5 мл серной кислоты, упаривали досуха на песочной бане. Затем чашку охлаждали, приливали 12,5 мл соляной кислоты, разбавленной 1:2 и нагревали до полного растворения осадка. Раствор количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Прибор готовили к работе согласно инструкции. Нулевую точку шкалы устанавливали по дистиллированной воде, стопроцентную точку шкалы устанавливали по наибольшему эталонному раствору оксида натрия. Строили калибровочный график зависимости показаний прибора от концентрации оксида

натрия в исследуемом растворе. По калибровочному графику определяли концентрацию оксида натрия в анализируемом растворе в г/мл. Если его концентрация превышала концентрацию в наибольшем эталонном растворе, анализируемый раствор соответственно разбавляли. Процентную концентрацию оксида натрия или калия рассчитывали по формуле:

$$Me_nO = a \cdot 10^{-6} \times к \times 100 / g,$$

где n = 1 или 2;

$a \cdot 10^{-6}$ – концентрация щелочного или щелочноземельного металла в анализируемом растворе по калибровочному графику, г/мл (в пересчете на оксид);

g – навеска, г;

к – коэффициент разбавления.

За результат определения принимали среднее арифметическое результатов трех последовательных измерений, расхождение между которыми не превышало 5 % относительных.

Содержание остальных элементов в образцах определяли с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15-50кВ, ток 20-1000 мкА, вакуум, коллиматор 3-5 мм), для калибровки которого использовали эталонные образцы.

Определение фазового состава и степени кристалличности

Фазовый состав и степень кристалличности образцов оценивали методом порошковой рентгеновской дифракции (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Ultima IV “Rigaku” в монохроматизированном CuKα излучении в области углов от 3 до 50 по 2θ с шагом 0,5 град/мин и временем накопления в каждой точке 2 секунды. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков при углах дифракции 6.12, 9.99, 23.31, 26.65 и 30.95^0. Обработку результатов проводили в программе PDXL сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2.

Для определения фазового состава дополнительно использовали ИК-спектроскопию. ИК-спектры регистрировали для спрессованных с KBr образцов

на приборе Bruker Vertex 70V. Таблетки цеолита получали прессованием под давлением 50 кг/см^2; «толщина» таблетки составляла 12-15 мг/см^2. Диапазон исследованных частот составлял от 400 до 4000 см$^{-1}$. Дегидратацию проводили путем нагревания образцов в вакууме при 400-450°С не менее 4 часов в рабочей кювете.

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе STA 449 F3 фирмы «NETZSCH».

Навеску образца нагревали в потоке азота в интервале температур 30-1000 °С со скоростью 10 К/мин. Масса навески для дифференциального термического анализа и термогравиметрии составляла 30-40 мг.

Обработку результатов анализа проводили с использованием программного обеспечения NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

Изучение морфологии и размеров кристаллов

Морфологию и размеры кристаллов образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 10 мм. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящей липкой ленты.

Определение размеров частиц в исследуемых образцах проводили на приборе Fritsch Analyzette 22 NanoTec. Метод основан на дифракции (рассеянии) лазерного излучения (λ = 680 нм) на частицах дисперсной фазы, распределенных в дисперсионной среде, и отличается быстротой и широким диапазоном измерения размера частиц (0,03-1000 мкм). Точность метода обеспечивается высокой чувствительностью датчиков–сенсоров. Для того чтобы исключить влияние оптических свойств дисперсионной среды на картину распределения частиц по размерам, сначала определяли величину интенсивности фона жидкой среды. Для этого измерительную кювету наполняли 15 мл жидкости (дистиллированной водой) и помещали ее в камеру для анализа. Проводили

измерение величины интенсивности фона. Затем определяли величину интенсивности измеряемой среды. Для этого в бюкс, содержащий 15 мл жидкости, добавлялся исследуемый образец. Затем смесь диспергировалась в течение 2 минут на диспергаторе УЗДНТ-2Т. Полученную суспензию, в объёме 0,1-1 мл, в зависимости от образца, мерной пипеткой переносили в кювету с жидкостью. Необходимая концентрация суспензии в кювете подбиралась по данным световой интенсивности рассеянного света, получаемым в программе. Считалось, что концентрация подобрана оптимально, если световая интенсивность находилась в пределах 35-75% от размера шкалы. Для поддержания постоянной текущей концентрации частиц в исследуемой области кюветы использовался миксер (освещаемый лазером), входящий в комплект прибора. Учитывая коэффициент рефракции (табличные данные), проводили измерение распределения частиц по размерам.

Определение характеристик пористой структуры

Характеристики пористой структуры определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2020M Micromeritecs. Количество рабочих адсорберов – 3, рабочий объем ампулы адсорбера – 3,5 $см^3$, предел допускаемой погрешности температур ~ 10 ^oC. Навеска образца для анализа составляла 0,2-0,3 грамма. Дегазация образцов осуществлялась в условиях вакуума и температуре 350 ^oC в течение 2-4 часов. Расчет удельной поверхности исследуемого образца проводился с использованием многоточечного метода БЭТ в диапазоне относительных давлений от 0,05 до 0,3. Объем и средний размер пор были определены из изотермы адсорбции-десорбции с использованием модели BJH (Barett-Joyner-Halenda) при относительном давлении P/Po = 0,99, объем микропор в присутствии мезопор определяли методом t-plot Хэлси [128-130].

2.3 Методики исследования адсорбционных свойств полученных образцов

Определение равновесной адсорбционной емкости по парам воды, бензола, гептана и диоксида углерода

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов использовали эксикаторный метод [131], основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата в стандартных условиях испытания (25 °С и P/Ps=0,7-0,8). Навеску образца массой 0,2-0,3 грамма дегидратировали в муфеле при 400-450 °С в течение 2-3 часов, помещали в эксикатор, в котором поддерживали определённую влажность воздушной среды. Образец выдерживали в течение 56 часов до полного его насыщения. При этом для изучения кинетики достижения равновесной адсорбционной ёмкости образца по указанным ниже соединениям его взвешивали через 4, 8, 16, 24, 28, 32, 40, 48, 56 часов.

Равновесную адсорбционную ёмкость (С, $см^3$/ г) по парам воды или бензола рассчитывали по формуле:

$$C = m_2 / (m_1 \times d_4^{20}),$$

где m_1 – масса навески прокаленного образца, г;

m_2 – масса поглощённого адсорбата, г;

d_4^{20} – плотность воды или бензола, г/$см^3$.

Расхождение между результатами параллельных определений не превышало значения 0,02 $см^3$/ г.

Равновесные адсорбционные емкости по парам воды, бензола, гептана и диоксида углерода обозначены как ($a_0(H_2O)$, мг/г), ($a_0(C_6H_6)$, мг/г), ($a_0(C_7H_{16})$, мг/г) и ($a_0(CO_2)$, мг/г) соответственно. Предельные адсорбционные объемы по парам воды, бензола и гептана (W_0 обозначены как (W_0 (H_2O), $см^3$/г), (W_0 (C_6H_6), $см^3$/г) и (C_7H_{16}), $см^3$/г) соответственно.

Определение равновесной адсорбционной емкости по азоту

Методика основана на измерении объема газа, поглощенного адсорбентом. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.1 [105, 132].

Перед каждым экспериментом свободный объем системы определяли с использованием гелия. Измерения проводили до получения трех совпадающих результатов, отличающихся друг от друга не более чем на 0,5 см³. Исследование сорбции газов выполняли при температуре 25 ± 0,5 °С.

Навеску адсорбента помещали в ампулу 6, которая через кран 12 соединялась с установкой. Установка состояла из измерительной части, включающей газовую бюретку 1, уравнительную склянку 2 и камеру для газа 3. Систему откачивали вакуумным насосом 7 в течение 30 минут, после чего газовую бюретку заполняли газом-адсорбатом.

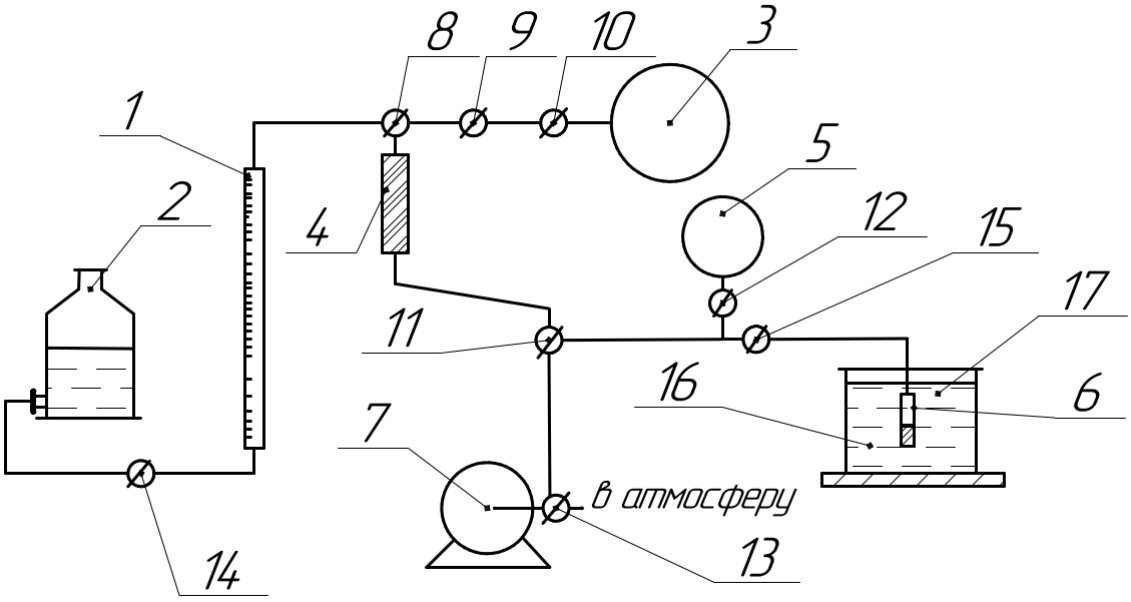


Рисунок 2.1 - Схема волюмометрической установки:

1 – газовая бюретка, 2 – уравнительный стакан, 3 – камера для газа, 4 – колонка с силикагелем-индикатором, 5 – вакуумметр, 6 – ампула с адсорбентом, 7 – вакуумный насос, 8–15 – краны, 16 – термостат

После откачки ампулы с адсорбентом, поворотом крана 12 запускали газ из нитрометра в систему. Давление в установке поддерживали близким к атмосферному, регулируя уровень жидкости в газовой бюретке и уравнительной склянке 2. Количество поглощенного газа фиксировали через определенные промежутки времени. На основе экспериментальных данных строили

кинетические кривые адсорбции кислорода, азота или аргона на исследуемых образцах и рассчитывали значения равновесной адсорбционной емкости.

Степень отработки адсорбционной емкости слоя адсорбента (γ) определяли как отношение:

$$\gamma = V/V_{max},$$

где V– объём адсорбированного газа на текущий момент времени, $см^3$;

V_{max} – объём адсорбированного газа при достижении равновесия, $см^3$.

Значения объемов приводили к стандартным условиям (298 К и 760 мм рт.ст.). Равновесную адсорбционную емкость по азоту (А*р,* $см^3/г$) рассчитывали по отношению объема адсорбированного газа при достижении равновесия к массе образца по уравнению:

$$Ap= V_{max} / m,$$

где *m* – масса образца, г.

Средняя погрешность опытов составляла ± 5 %.

Адсорбционно-вакуумная установка исследования равновесной адсорбции азота и кислорода

Равновесные величины адсорбции на испытуемых образцах адсорбентов в интервале давлений от 0,01 Па до 0,1 МПа измеряли гравиметрическим методом на оригинальной адсорбционно-вакуумной установке (Рисунок 2.2).

Образец адсорбента *1* помещали на чашечку *2* электронных весов *7*, подвешенную к тяге коромысла *3*. На противоположной тяге *6* подвешивали противовес *4*, одновременно являвшийся сердечником индуктивного датчика перемещений, соединенного с электронным блоком компенсации веса *8*, передающего показания датчика на аналого-цифровой преобразователь (АЦП) *9,* который в свою очередь передавал цифровой сигнал на управляющую программу на персональном компьютере *10*. Помимо этого на противовес *4* действовал электромагнит *5*, ток которого регулировался блоком электронной компенсации веса *8*. Это позволяло выводить электронные весы в область наибольшей чувствительности, и тем самым, повышать точность измерения адсорбции.

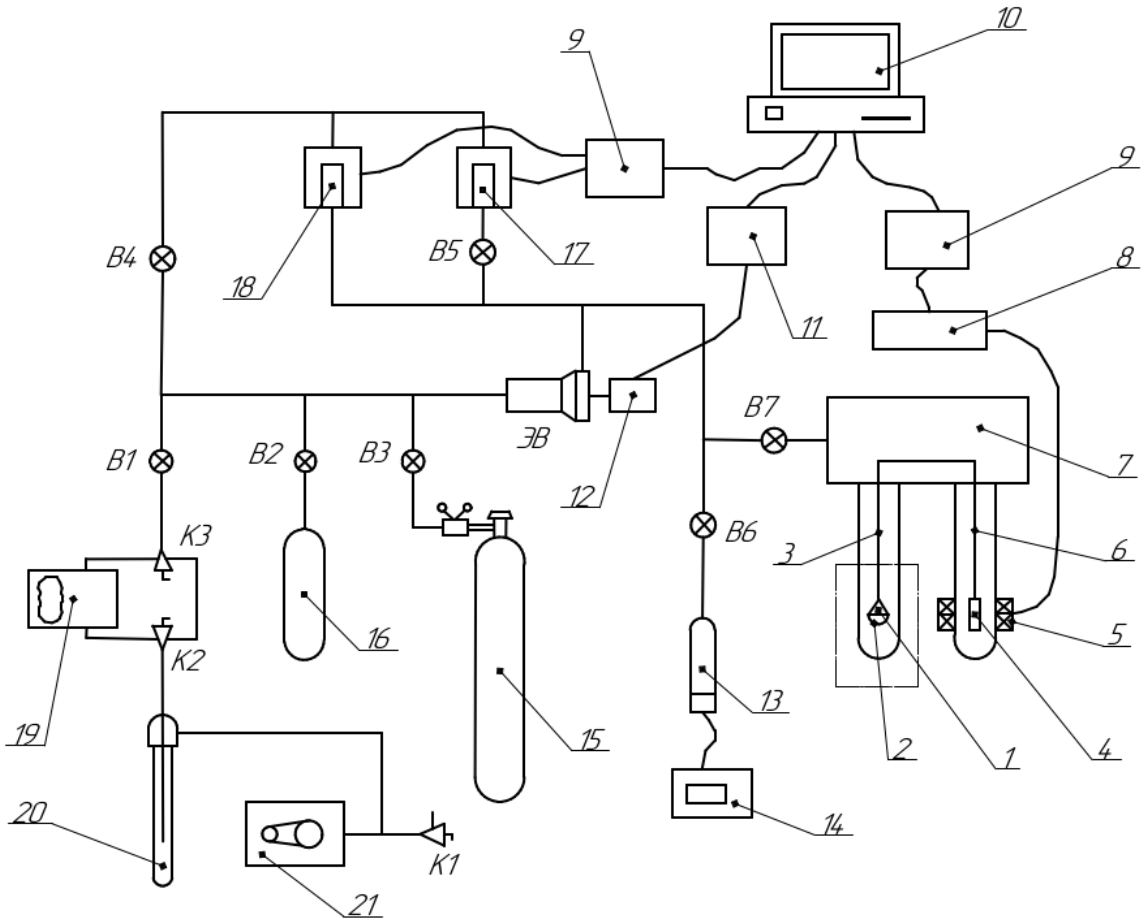


Рисунок 2.2 - Схема адсорбционно-вакуумной гравиметрической установки:

1 – адсорбент; *2* – чашечка весов; *3* – тяга весов; *4* – противовес; *5* – электромагнит; *6* – тяга противовеса; *7* – электронные весы; *8* – блок электрической компенсации веса; *9* – аналогово-цифровой преобразователь; *10* – компьютер; *11* – блок управления электродвигателем; *12* – электродвигатель; *13* – термопарная лампа ПМТ; *14* – вакуумметр ионизационный термопарный; *15* – баллон и система редукторов с исследуемым газом; *16* – ампула с исследуемой жидкостью и паром; *17* – манометр М10; *18* – манометр М1000; *19* – диффузионный насос; *20* – азотная ловушка; *21* – форвакуумный насос; *К1 – К3* – стеклянные краны; *В1 – В7* – вакуумные вентили; *ЭВ* – электрический вакуумный вентиль; *ТТ* – термостат

Погрешность измерения адсорбции определяли по стандартной методике [133]. Как показали проведенные численные расчеты, распределение результатов

параллельных измерений близко к нормальному (Гауссовому). Погрешность измерения адсорбции составляет ±2% с доверительной вероятностью 95%.

Для измерения давлений от 0,1 до 1330 Па использовали сильфонный манометр *17* (тип М10, погрешность ±0,066 Па); для давлений от 13 Па до 0,13 МПа – сильфонный манометр *18* (тип М1000, погрешность ±4.0 Па). При исследовании давлений больших 1300 Па линия с манометром М10 *17* перекрывали при помощи вакуумного вентиля *В5*.

Каждый из манометров имеет метрологический безгистерезисный сильфон из дисперсионно-твердеющего сплава 36ХНТЮ. Дно сильфона через шток связано с сердечником дифференциального трансформатора. Смещение дна сильфона под действием измеряемого давления преобразуется в сигнал переменного тока, который регистрируется цифровым вольтметром В7-38 на частоте 1 кГц. Сигнал с вольтметра передается на аналогово-цифровой преобразователь *9*, который в свою очередь передает сигнал на управляющую программу на персональном компьютере *10*.

Вакуумирование установки производили форвакуумным насосом *21* с помощью азотной ловушки *20* и диффузионным насосом *19*, при открытых на него кранах *К2*, *К3*, и открытых вакуумных вентилях *В1*, *ЭВ*, *В7* и *В6*. Вентиль *В6* при этом открыт на термопарную лампу ПМТ *13*, с помощью которой производится независимый контроль давления. Вентиль *В4* подключен к линии противодавления манометров М10 и М1000, в которой всегда поддерживается давление около 0,01 Па.

При исследовании адсорбции газов анализируемое вещество подается на адсорбент *1* из баллона *15* через систему редукторов и вакуумные вентили *В3, ЭВ* и *В7*. Если исследовалась адсорбция пара, вещество подается на образец адсорбента из стеклянной ампулы с жидкостью анализируемого адсорбтива *16*, при открытых вентилях *В2*, *ЭВ* и *В7*.

Для термостатирования образца адсорбента использовали следующие методы:

- для температуры 77 К использовали термостат с жидким азотом;

- для температуры 673 К использовали электрический термостат, позволявший поддерживать температуру с погрешностью ±0,2 К.

До начала проведения экспериментов образец адсорбента взвешивали с точностью ± $0{,}5\times10^{-4}$ г, и помещали его в специальный контейнер из фольги, для обеспечения его сохранности при регенерации. После чего контейнер с адсорбентом помещали на чашку весов адсорбционно-вакуумной установки, и она приводилась в рабочее состояние.

Адсорбент регенерировали при 673 К в течение 24 часов до остаточного давления ~ 0,01 Па. В начале процесса регенерации адсорбента для улучшения откачки и адсорбционной стабилизации образца, в ампулу с весами напускали азот до давления в 750 торр. После 10 мин выдержки газ откачивали вакуумными насосами.

Установку откачивали форвакуумным насосом *21*. Откачиваемый газ отводился по стеклянным трубкам через азотную ловушку *20*. Краны *К2* и *К3* были открыты на перемычку между линиями. Регенерацию адсорбента в ампуле с адсорбентом осуществляли, открыв вентили *В1*, *ЭВ* и *В7*. При давлениях <10 Па подключали диффузионный насос СДН-1 *19*, открыв краны *К2* и *К3*. Остаточное давление в системе контролировали с помощью термопарной лампы ПМТ-2 *13*.

После проведения процедуры регенерации часть стеклянной ампулы с адсорбентом помещалась в термостат и выдерживалась в течение 12 часов при температуре опыта (77 К), до достижения равновесия. После чего переходили непосредственно к проведению эксперимента.

На управляющей программе на компьютере задавались исходные параметры эксперимента: адсорбент, адсорбтив, температура регенерации, температура опыта, масса адсорбента. После чего программа запускалась и обеспечивала контроль и запись параметров эксперимента: p – давления и a – адсорбции, на протяжении всего эксперимента.

При закрытом вентиле *В1*, открытом *В7*, *ЭВ,* а также *В5* (при измерении давлений меньше 1330 Па), напуск азота или кислорода осуществлялся при помощи вентиля *В3* до заданного давления. После выхода адсорбционной

системы на равновесие, управляющей программой осуществляли запись равновесных данных и производили следующий напуск.

Величину давления определяли с помощью управляющей программы путем пересчета калибровочной зависимости сигнала с манометра М10 или М1000, в зависимости от диапазона измерения.

Величину адсорбции определяли по изменению веса образца адсорбента, который регистрировала управляющая программа при достижении заданного времени. Основным условием точности определения величины адсорбции являлся выход кинетической кривой на «плато» и достижение равновесного давления. Массу образца адсорбента выбирали около 0,2 г. Диапазоны измеряемых изменений веса образца – 100 мг, 10 мг, 1 мг. Погрешность измерения на каждом диапазоне составляла ±1%.

Заключение по главе 2

В результате проведенных исследований разработаны методики синтеза цеолита LSX и его катионообменных форм.

Выбраны современные физико-химические методы анализа химического и фазового составов, удельной поверхности и объема микро-, мезо- и макропор, морфологии кристаллов, прочности гранул, адсорбционных свойств изучаемых объектов для установления степени кристалличности, характеристик пористой структуры, а также эффективности работы полученных материалов в адсорбции.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ЦЕОЛИТА LSX В K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-ФОРМАХ. ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Эффективность использования любого цеолита, в том числе и цеолита LSX в сорбции зависит от его фазовой чистоты, степени кристалличности, катионного состава и дисперсности кристаллов. В литературе (Глава 1, п. 1.1) описаны различные варианты синтеза цеолита LSX гидротермальной кристаллизацией щелочных силикаалюмогидрогелей. Однако сведения об условиях синтеза высокодисперсного цеолита LSX высокой степени кристалличности в различных катионообменных формах весьма противоречивы, поэтому данная глава посвящена решению следующих вопросов:

- разработка перспективного для практической реализации способа синтеза мелкодисперсного цеолита LSX высокой степени кристалличности в исходной NaK-форме;

- определение условий синтеза различных катионообменных форм цеолита LSX из исходной NaK-формы;

- исследование термической стабильности полученных катионообменных форм цеолита LSX.

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [134,135,141,143-146].

3.1 Изучение влияния условий старения гидрогеля на морфологию и дисперсность цеолита LSX в NaK-форме

На рисунке 3.1 представлены рентгенограммы эталонного образца NaK-LSX (Рисунок 3.1а) и образца NaK-LSX (Рисунок 3.1б), синтезированного по методике, приведенной в работе [15]. Видно, что основные пики наблюдаются при углах дифракции 2θ° 6,05, 9,95, 23,25, 26,55, 30,85, 33,55. Эти пики характерны только

для цеолита LSX [15]. Следовательно, полученный продукт представляет собой цеолит LSX высокой фазовой чистоты.

На рисунке 3.2 приведены результаты изучения морфологии кристаллов двух образцов цеолита NaK-LSX с помощью сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что частицы синтезированного в лабораторных условиях цеолита NaK-LSX представляют собой сростки более мелких близких по размеру кристаллов [135].

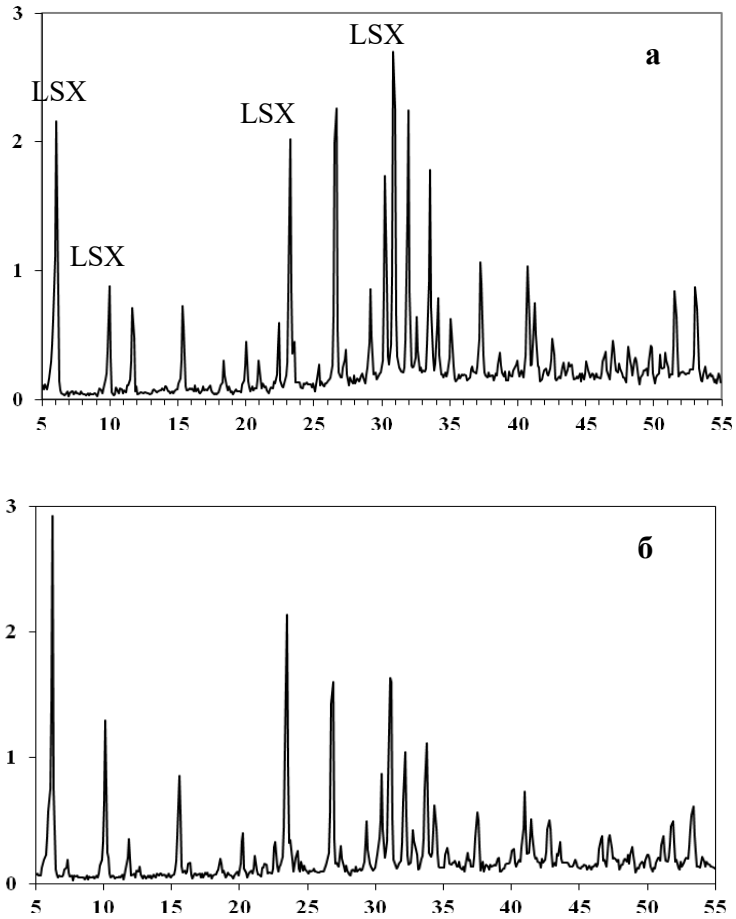


Рисунок 3.1 - Рентгенограммы кристаллов эталонного (а) и синтезированного (б) цеолита NaK-LSX [134,135]

В работах [47,51,52,136] весьма подробно описаны различные способы синтеза порошкообразного цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, которые основаны на гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей, приготовленных смешением гидроксидов натрия и

калия, алюмината и силиката натрия, в интервале температур от 60 до 100 °С в течение 40-48 часов. При этом кристаллизации гелей предшествует стадия их старения при температурах ниже 50 °С.

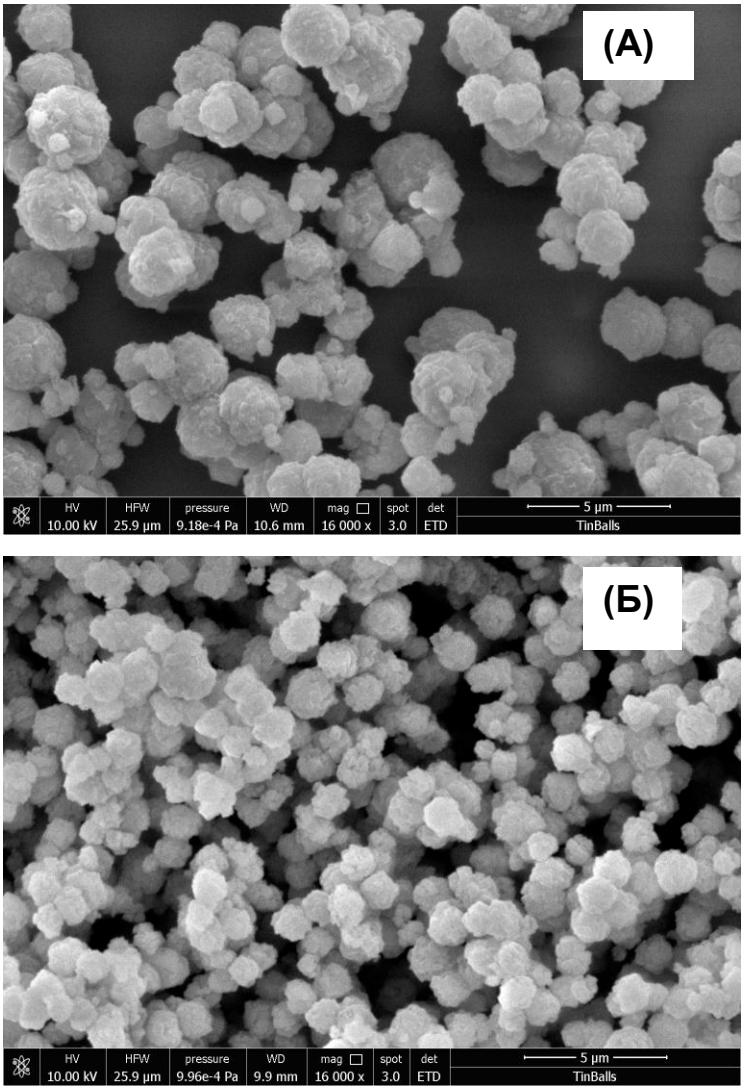


Рисунок 3.2 - Электронно-микроскопические снимки цеолита NaK-LSX (увеличение в 16000 раз): А - кристаллизация без низкотемпературной выдержки гидрогеля; Б - кристаллизация с выдержкой геля при 30 °С

Большое влияние на дисперсность кристаллов цеолитов оказывают условия предварительной выдержки алюмокремнегелей. 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 последние годы в литературе появились работы, посвященные исследованию влияния условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолитов А и Y [137-140]. Однако, информация о влиянии условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолита NaK-LSX в литературе весьма ограничена.

В таблице 3.1 приведены результаты изучения химического состава образцов порошкообразного цеолита LSX, синтезированных в различных условиях. Следует отметить, что полученные образцы близки по химическому составу.

Таблица 3.1 - Химический состав синтезированных в различных условиях образцов порошкообразного цеолита NaK-LSX [141]

№ образца	Условия старения	Химический состав образцов, %масс.			
		Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
1	выдержка 15 °С, 24 ч	15,9	6,9	35,0	42,2
2	выдержка 30 °С, 24 ч	16,1	6,7	33,0	44,2
3	выдержка 40 °С, 24 ч	16,6	6,5	35,0	41,9
4	выдержка 50 °С, 24 ч	16,0	6,8	34,0	43,2

По данным РФА (Рисунок 3.3), все образцы характеризуются степенью кристалличности, близкой к 100 % отн. Вместе с тем образцы № 2-4 содержат только фазу цеолита LSX (Рисунок 3.3 а, б, в), а в образце № 1 дополнительно присутствует фаза цеолита А (Рисунок 3.3 г). Расчеты показывают, что ее содержание в образце составляет около 20 %масс.

Таким образом, снижение температуры старения щелочного силикоалюмогидрогеля с 50 до 15 °С приводит к появлению фазы цеолита А. Полученные результаты согласуются с литературными данными [140,142].

Из представленных в таблице 3.2 данных видно, что для образцов №2-4 значения показателей W_0 (H_2O), W_0 (C_6H_6) и W_0 (C_7H_{16}) близки к предельным для цеолита Х. Небольшое снижение адсорбционных емкостей по парам бензола и гептана для образцов № 3 и № 4 связано, скорее всего, с увеличением количества

сростков кристаллов. Более низкие адсорбционные характеристики для образца № 1 объясняются появлением в его составе примесной фазы цеолита А.

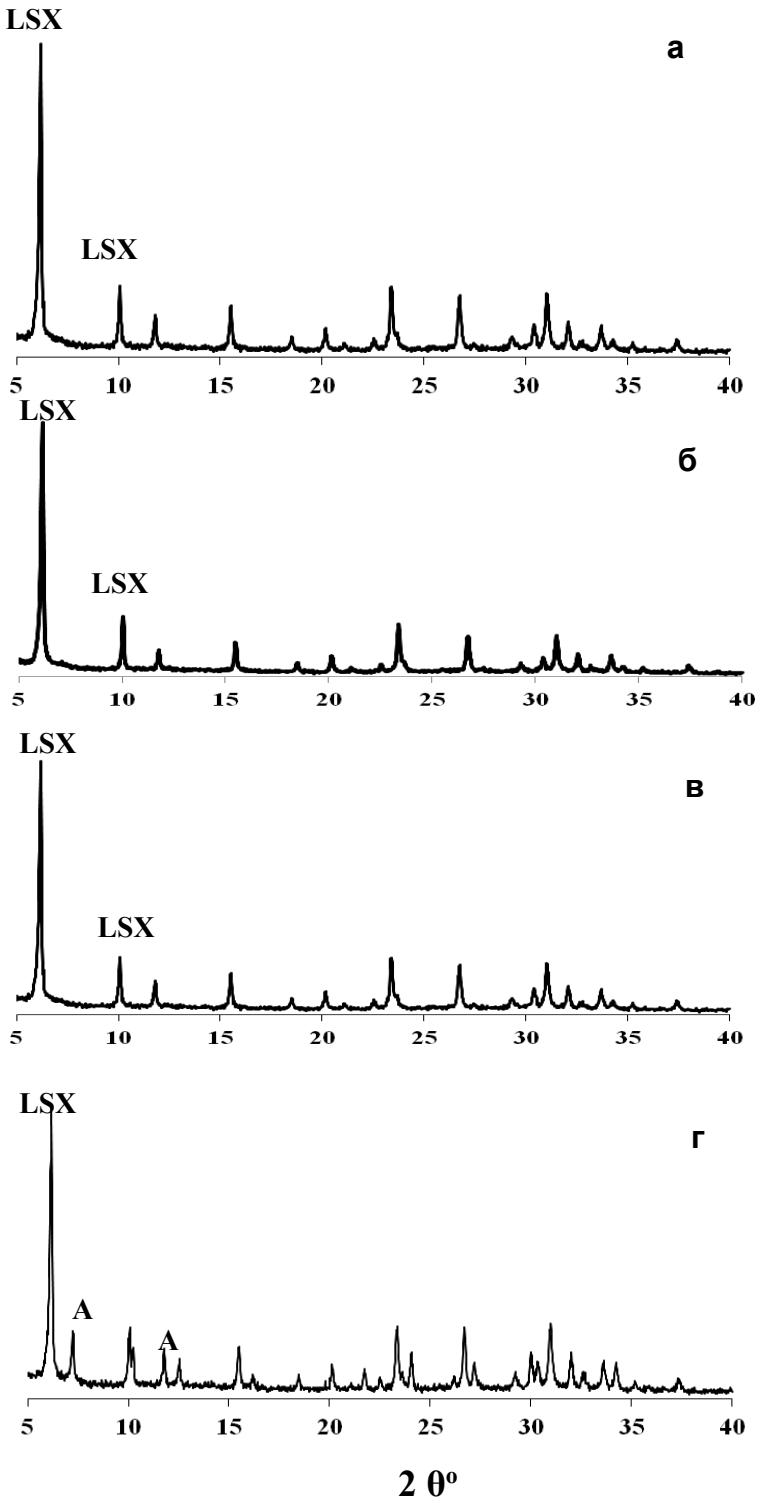


Рисунок 3.3 - Рентгенограммы образцов цеолита NaK-LSX, полученных кристаллизацией гидрогелей, подвергнутых старению при 30 (а), 40 (б), 50 (в) и 15 °С (г) [141]

Таблица 3.2 – Значения показателей W_0 (H_2O), W_0 (C_6H_6) и W_0 (C_7H_{16}) образцов NaK-LSX после кристаллизации при различной температуре старения геля [141]

№ образца	Температура старения геля, °С	W_0 (H_2O)	W_0 (C_6H_6)	W_0 (C_7H_{14})
1	15	0,25	0,20	0,21
2	30	0,31	0,31	0,31
3	40	0,30	0,29	0,29
4	50	0,30	0,28	0,29

На рисунке 3.4 представлены СЭМ-изображения образцов после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 и 50 °С. Можно отметить, что частицы обоих образцов имеют сферическую форму и представляют собой сростки более мелких кристаллов близких к кубической форме. Увеличение температуры старения приводит к появлению сростков с размерами до 5 мкм (Рисунок 3.4 Б).

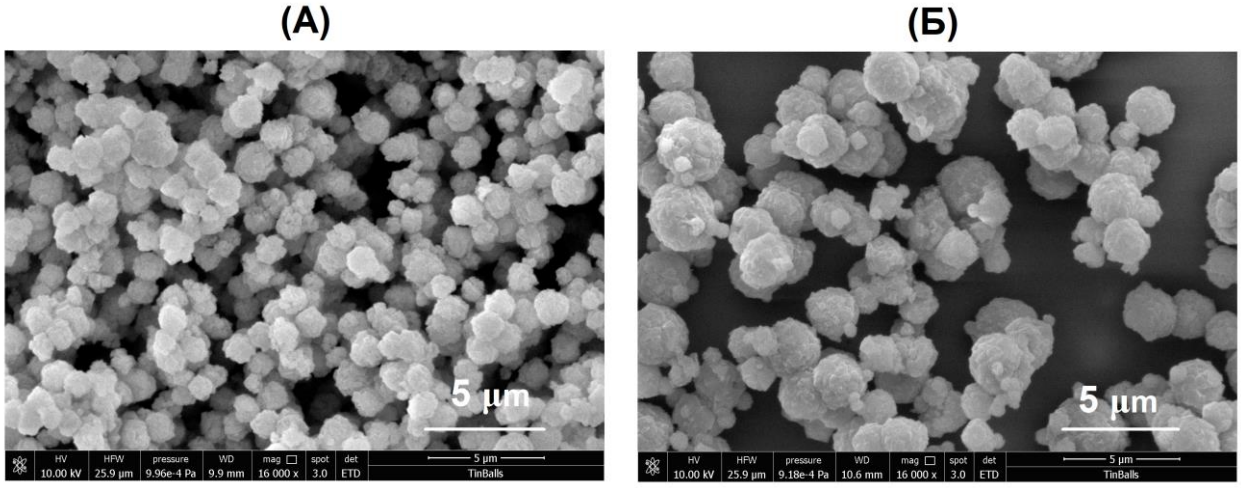


Рисунок 3.4 - Изображения СЭМ образцов после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 °С (А) и 50 °С (Б) [141]

Результаты исследования дисперсности кристаллов полученных образцов приведены на рисунке 3.5. Следует отметить, что основная часть кристаллов в

образцах, полученных из гелей, различающихся температурой их старения, имеет размеры в интервале от 0,5 до 10,0 мкм.

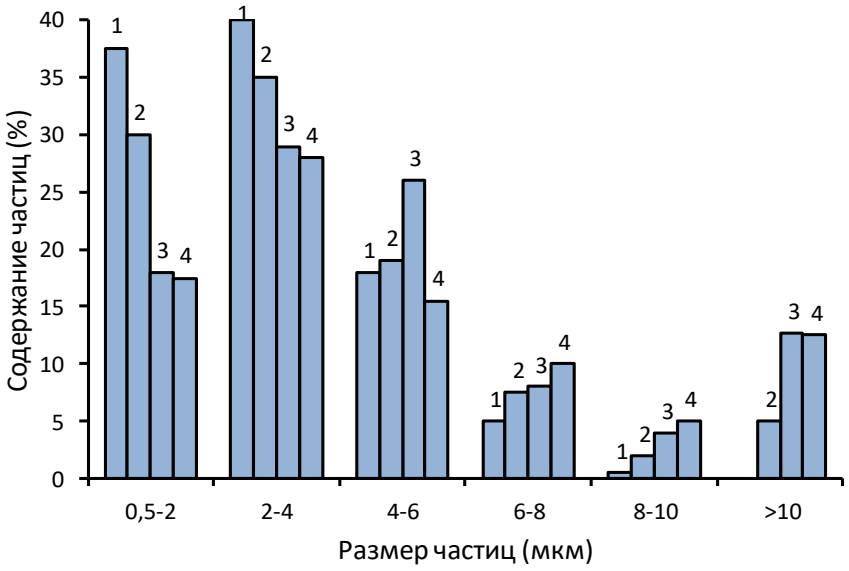


Рисунок 3.5 - Распределение по размерам кристаллов цеолита NaK-LSX: старение геля при 15 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 °С (4) [141]

Из представленных результатов следует, что повышение температуры старения геля приводит к формированию при дальнейшей кристаллизации крупных кристаллов. Средний размер кристаллов изменяется в интервале 2,9-5,1 мкм.

Таким образом, при температурах старения геля 15 и 30 °С образуются высокодисперсные цеолитные кристаллы. Однако, при 15 °С в составе образца присутствует примесная фаза цеолита А, поэтому для дальнейших исследований по влиянию продолжительности старения геля была выбрана температура 30 °С.

В таблице 3.3 приведены данные химического, фазового состава и степени кристалличности образцов, приготовленных кристаллизацией реакционных смесей, различающихся продолжительностью старения геля. Из представленных данных видно, что все образцы близки по химическому составу, имеют в составе только одну фазу (цеолит LSX) и характеризуются высокой степенью

кристалличности, что также подтверждается значениями адсорбционных характеристик (Таблица 3.4).

Таблица 3.3 - Химический и фазовый состав образцов NaK-LSX после кристаллизации при различной продолжительности старения геля при 30 °С [141]

№ образца	Продолжительность старения геля, ч	Химический состав, %масс				Фазовый состав	Степень кристалличности, %отн.
		Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2		
5	24	16,0	6,7	34,0	43,3	LSX	100
6	48	16,1	6,7	34,0	43,2	LSX	100
7	72	16,0	6,6	34,0	43,4	LSX	100

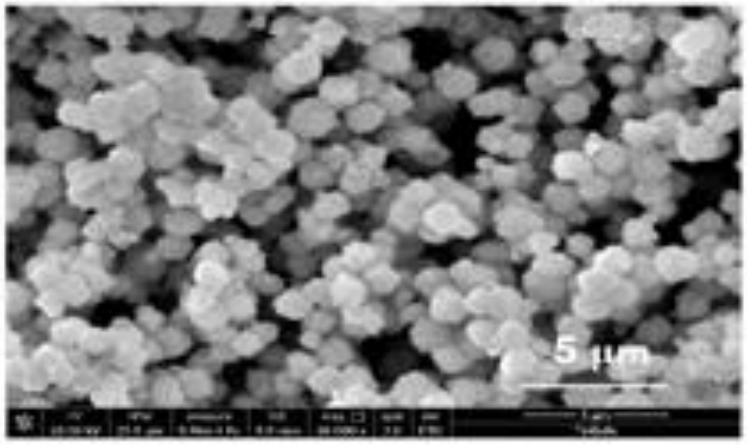
Результаты изучения влияния продолжительности старения геля на адсорбционные характеристики цеолита после кристаллизации представлены в таблице 3.4. Из данных таблицы следует, что у всех образцов значения равновесных адсорбционных емкостей близки.

Таблица 3.4 - W_0 (H_2O), W_0 (C_6H_6) и W_0 (C_7H_{16}) образцов NaK-LSX после кристаллизации при различной продолжительности старения геля [141]

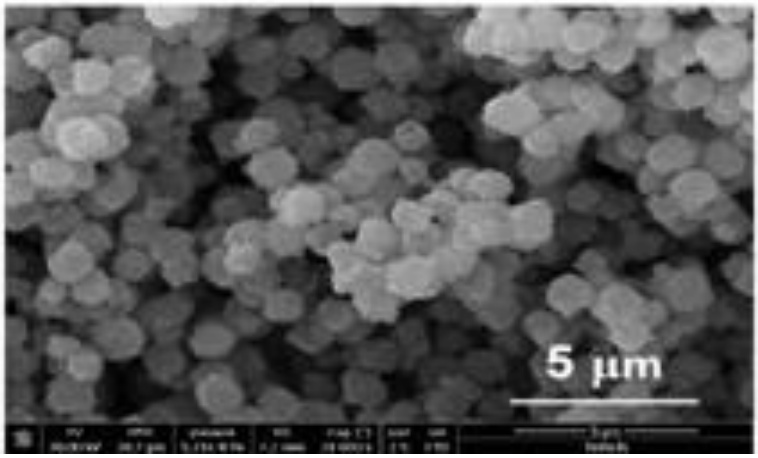
№ образца	Продолжительность старения геля, ч	W_0 (H_2O)	W_0 (C_6H_6)	W_0 (C_7H_{14})
5	24	0,30	0,29	0,29
6	48	0,29	0,30	0,30
7	72	0,30	0,30	0,30

На рисунке 3.6 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, образцов после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 °С в течение 24, 48 и 72 часов. Можно отметить, что частицы образцов имеют сферическую форму и представляют собой сростки более мелких кристаллов кубической формы. Увеличение продолжительности старения приводит к уменьшению размеров кристаллов, в среднем до 2 мкм.

а



б



в

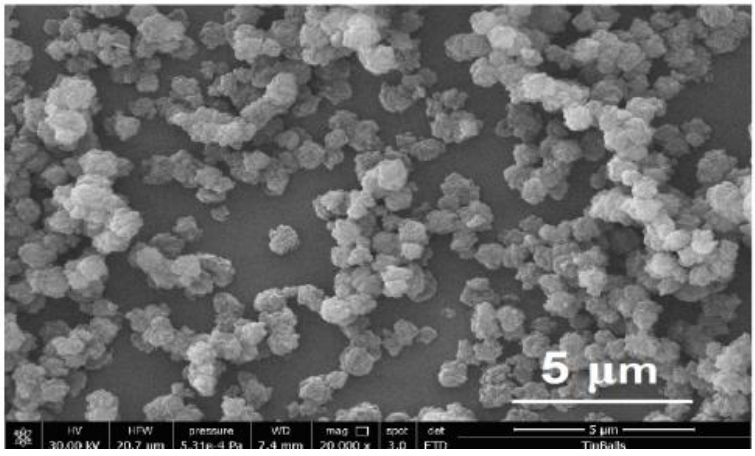


Рисунок 3.6 - Изображения СЭМ для образцов NaK-LSX после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 °С в течение 24 (а), 48 (б) и 72 (в) часов [141]

Результаты исследования дисперсности кристаллов полученных образцов приведены на рисунке 3.7. Из представленных результатов следует, что увеличение продолжительности старения геля приводит к уменьшению размеров частиц. Средний размер кристаллов после 24, 48 и 72 часов предварительной выдержки гелей составляет 3,7, 2,3 и 1,9 мкм соответственно.

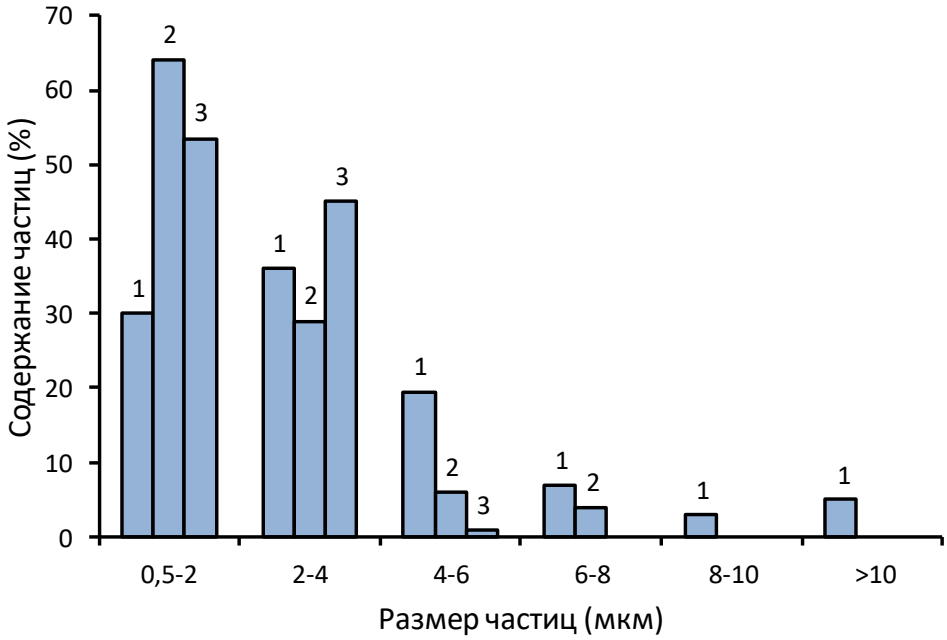


Рисунок 3.7 - Распределение частиц по размерам образцов NaK-LSX, полученных кристаллизацией реакционных смесей, различающихся продолжительностью старения геля: старение геля в течение 24 (1), 48 (2) и 72 часов (3) [141]

Для иллюстрации адсорбционных свойств образцов цеолита NaK-LSX, различающихся дисперсностью кристаллов, были проведены исследования кинетики достижения равновесной адсорбционной емкости по азоту при 25 °С на образцах после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 °С в течение 72 часов и при 50 °С в течение 24 часов. Результаты исследований приведены на рисунке 3.8. Из представленных данных видно, что значения равновесной адсорбционной емкости обоих образцов близки, однако время их достижения на высокодисперсном образце меньше, чем на

крупнокристаллическом. Следовательно, крупнокристаллический образец состоит из большого количества сростков кристаллов, наличие которых приводят к уменьшению скорости диффузии молекул азота во внутрипоровое пространство кристаллов.

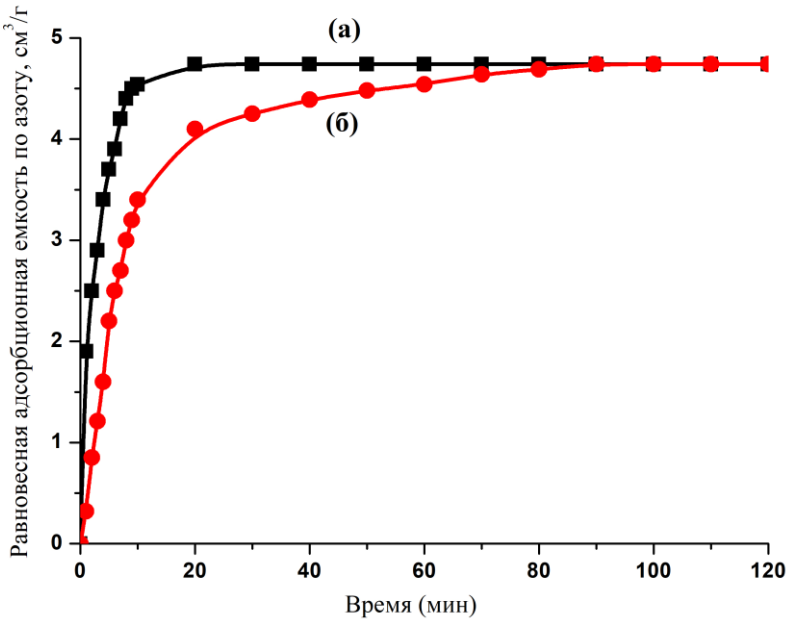


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые достижения a_0 (N_2) при 25 °С на образцах NaK-LSX, приготовленных кристаллизацией реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 °С в течение 72 часов (а) и 50 °С в течение 24 часов (б)

Сравнение физико-химических свойств цеолитов NaK-LSX и Na-X

В таблице 3.5 приведены данные химического и фазового состава используемых в дальнейшей работе цеолитов NaK-LSX и Na-X.

Таблица 3.5 - Физико-химические характеристики цеолитов [143]

Образец	Химический состав, % масс.				Si/Al	Степень кристалличности, % отн.	Фазовый состав
	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	SiO_2			
NaK-LSX	15,9	6,8	35,1	42,2	1,00	100	FAU
Na-X	19,7	-	32,5	47,8	1,25	100	FAU

Из представленных данных видно, что образцы отличаются между собой по химическому составу и отношению Si/Al. Содержание в образце цеолита NaK-LSX катиона K^+ обусловлено тем, что низкомодульный X (Si/Al=1,0) формируется только в присутствии двух щелочных катионов Na^+ и K^+. Оба цеолита имеют высокую степень кристалличности и фазовую чистоту.

Результаты исследования дисперсности кристаллов цеолитов NaK-LSX и Na-X приведены на рисунке 3.9. Видно, что основная часть кристаллов в образцах имеет размеры в интервале от 0,5 до 10,0 мкм. Средний размер кристаллов цеолитов NaK-LSX и Na-X составляет 3,0 и 3,6 мкм соответственно.

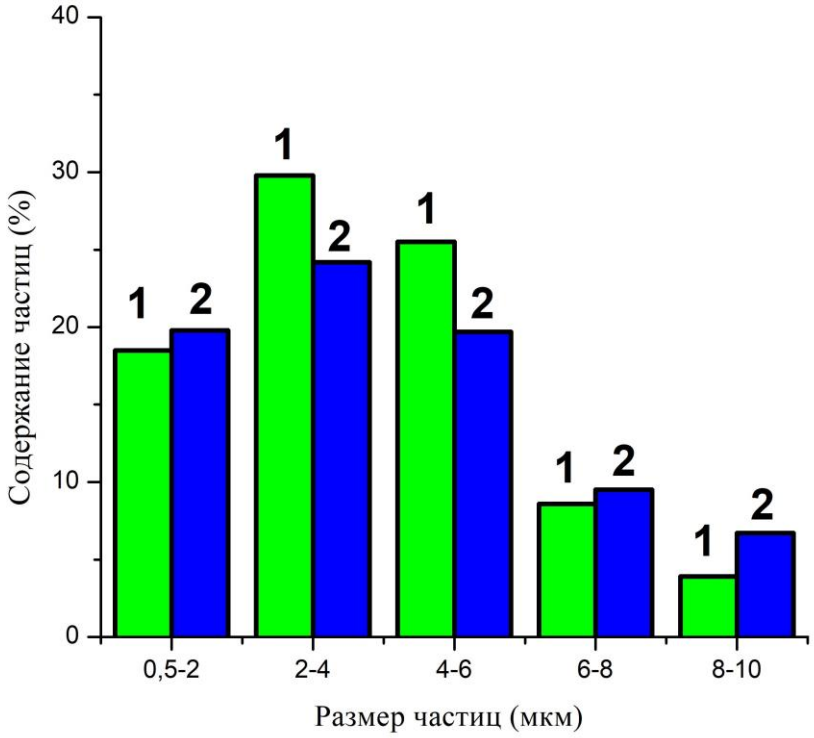


Рисунок 3.9 - Распределение частиц по размерам цеолитов NaK-LSX (1) и Na-X (2) [143]

На рисунке 3.10 представлены изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии, образцов цеолитов NaK-LSX (синтезированных в лаборатории) и Na-X (синтезированный в промышленных условиях, после стадии диспергирования). Из приведенных на рисунке результатов можно отметить, что кристаллы цеолита NaK-LSX представляют собой сфероподобные сростки кристаллов близкого размера, образованные более

мелкими кристаллами. Обычно кристаллы цеолита X имеют форму октаэдров и кубооктаэдров с размерами 1-3 мкм, однако, при его приготовлении в условиях ООО «ИСХЗК» после отмывки и фильтрации суспензию подвергают специальному диспергированию для ликвидации больших сростков. В этой связи на снимке можно наблюдать кристаллы и их сростки различной морфологии.

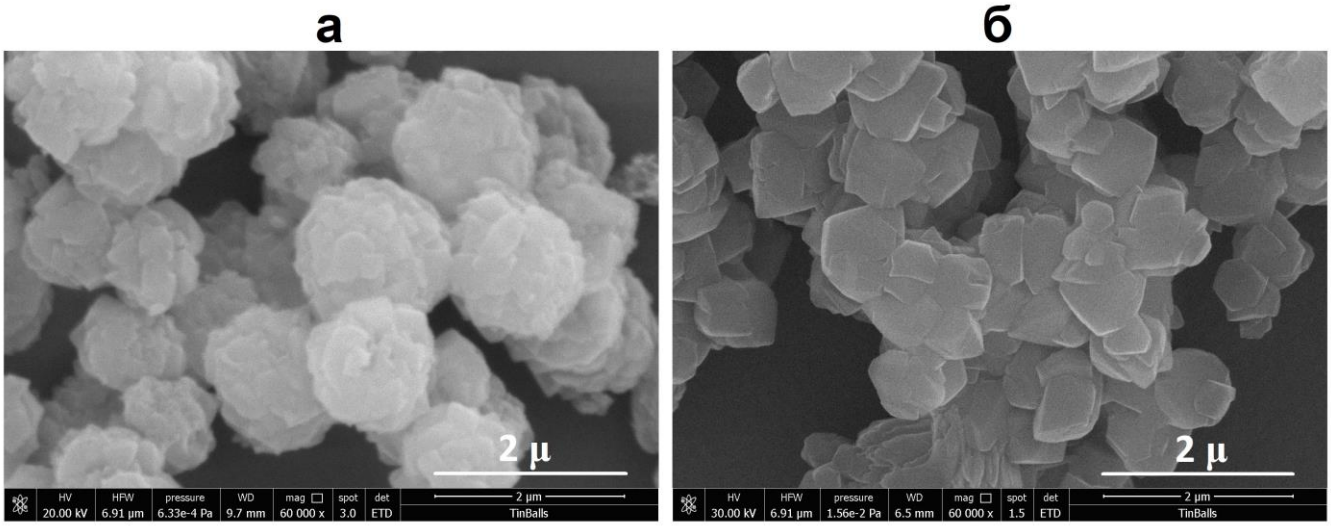


Рисунок 3.10 - Снимки СЭМ для цеолитов NaK-LSX (а) и Na-X (б) [143]

Таким образом, определена зависимость физико-химических характеристик образующегося цеолита NaK-LSX от температуры и продолжительности низкотемпературной выдержки щелочного алюмокремнегеля. Установлено, что в результате старения гидрогеля при температурах не выше 30 °С существенно уменьшаются как размеры кристаллов, так и диапазон распределения их по размерам. В то же время, снижение температуры старения геля до 15 °С приводит к появлению в составе продукта примесной фазы цеолита А. Определено, что увеличение продолжительности старения геля приводит к уменьшению размеров кристаллов цеолита NaK-LSX. Проведено сравнение химического, фазового состава, морфологии и дисперсности кристаллов образцов NaK-LSX и Na-X, используемых в диссертационной работе.

3.2 Разработка способов синтеза K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX с различными степенями обмена катионов

Как уже отмечалось в литературном обзоре [17], природа и содержание катионов в пористой кристаллической решетке цеолитов является важным фактором, определяющим его эффективность в конкретном сорбционном процессе.

Для обогащения воздуха кислородом по технологии короткоцикловой безнагревной адсорбции самыми эффективными являются адсорбенты на основе катионообменных форм цеолита LSX (Si/Al=1,0) [4-7]. В случае использования данной технологии эффективность адсорбента во многом определяется размерами входных окон в полости цеолита, которые лимитируют скорости диффузии разделяемых молекул, а также химической природой и содержанием обменных катионов, обеспечивающих специфичность адсорбции. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами А и Х объясняется тем, что в нем сочетается пористая структура, присущая цеолиту Х и максимальное количество обменных катионов, характерное для цеолита А.

Цеолит LSX синтезируют в NaK-форме. Однако эти катионы в ходе ионного обмена могут быть замещены на ионы любого другого элемента первой и второй групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Обмен идет в соответствии с обычными правилами электронейтральности. Например, два катиона Na^+ замещаются на один катион Ca^{2+}. Замещение одних катионов другими не приводит к изменению кристаллографического типа цеолита, но из-за различий в размерах, числе и расположении катионов в полостях цеолитов происходит изменение молекулярно-ситовых свойств последних.

Из анализа литературы следует, что вопросы приготовления катионообменных форм LSX ионным обменом в водных растворах и влияния химической природы и содержания катиона на физико-химические свойства цеолита LSX изучены недостаточно в полном объеме. В этой связи данный

подраздел посвящен синтезу образцов цеолита LSX, содержащих обменные катионы металлов K^+, Na^+, Li^+ Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в различных концентрациях, а также изучению их пористой структуры.

Обменные формы цеолитов по тексту диссертации обозначены следующим образом, например: образец $Na_{0,98}K_{0,02}$LXS, число при катионе Na^+ указывает степень обмена на катионы Na^+ в цеолите, число при катионе K^+ - на его остаточное содержание в цеолите. Аналогичным образом обозначены остальные катионообменные формы цеолитов.

3.2.1 Синтез K-, Na- и Li-форм ионным обменом в водных растворах соответствующих хлоридов

В таблице 3.6 представлены данные, отражающие влияние количества обменных обработок на степени обмена содержащихся в исходном цеолите LSX катионов K^+ на катионы Na^+, катионов Na^+ на катионы K^+, а также катионов Na^+ и K^+ на катионы Li^+.

Таблица 3.6 - Влияние количества обработок на степень обмена в цеолите NaK-LSX катионов Na^+ на катионы K^+ $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$, катионов K^+ на катионы Na^+ $\alpha_{(K\rightarrow Na)}$, а также катионов K^+ и Na^+ на катионы Li^+ $\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$ [134,135,144]

Количество обработок	NaK-LSX		
	$\alpha_{(K\rightarrow Na)}$	$\alpha_{(Na\rightarrow K)}$	$\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$
1	0,66	0,50	0,57
2	0,78	0,67	0,75
3	0,98	0,79	0,83
4	0,98	0,79	0,83
6	0,98	0,79	0,83

Показано, что в результате трех обменных обработок исходной формы цеолита LSX в растворе NaCl достигается $\alpha_{(K\rightarrow Na)}$, равная 0,98. Практически полная замена катионов K^+ в исходной форме цеолита LSX объясняется тем, что

содержание катионов K^+ составляет около 30 % от общего количества катионов, и располагаются они, в основном, в больших полостях.

Следует отметить, что после такого же количества обработок исходной формы цеолита LSX в растворе KCl величина $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ не превышает 0,79. При обработке образца NaK-LSX в растворе LiCl величина $\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$ составляет 0,83 (Таблица 3.6). При этом катионы K^+ заменяются полностью на катионы Li^+. Об этом свидетельствует отсутствие калия в составе образца после обмена. Дальнейшее увеличение количества обменов до шести не оказывает заметного влияния на величины $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$. Неполный обмен объясняется тем, что в цеолите LSX, как и в цеолитах A и X, часть катионов Na^+ в исследованных условиях недоступна для обмена на другие катионы.

Таким образом, в цеолите LSX для достижения максимальных значений $\alpha_{(NaK\rightarrow Na)}$, $\alpha_{(NaK\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$ необходимо не менее трех обменных обработок. Аналогичные результаты по влиянию количества обработок ранее были получены для цеолитов Na-A и Na-X [123].

В [123] показано, что в цеолитах Na-A и Na-X максимальные $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$, равны 0,69, 0,58 и 0,79, 0,76 соответственно. Из сравнения этих значений с данными таблицы 3.6 следует, что $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$ в цеолите Na-A существенно ниже, чем $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(NaK\rightarrow Li)}$ в цеолите NaK-LSX. В цеолитах Na-X и NaK-LSX значения $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$ близки. Основной причиной меньших значений степеней обмена катионов Na^+ на катионы K^+ или Li^+ в цеолите Na-A являются меньшие размеры входных окон в его большие полости, которые ограничивают возможность катионного обмена [65].

Обнаружено, что при синтезе цеолита LSX с максимальным содержанием катионов K^+ или Li^+ непосредственно из исходной формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки и образование небольшого количества фазы цеолита A (Рисунок 3.11), что совпадает с данными работы [65]. Поэтому в дальнейшем указанные выше обменные формы синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали Na-форму. На второй стадии катионы

Na^+ обменивали на катионы K^+ или Li^+. Таким образом, были приготовлены образцы цеолита LSX высокой степени кристалличности с максимальными значениями $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$, равными 0,79 и 0,83 соответственно.

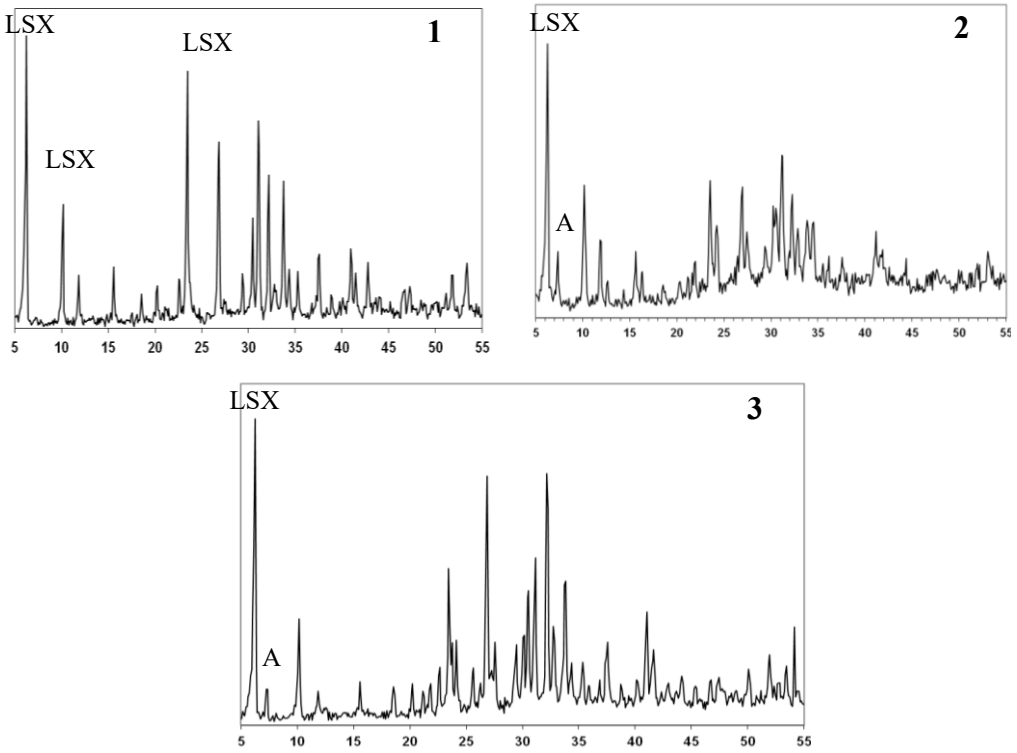


Рисунок 3.11 - Рентгенограммы образцов цеолита LSX после термообработки при 450 °С в атмосфере воздуха в течение 4 часов:

(1) – NaK-LSX, (2) –$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, (3) –$Li_{0,83}Na_{0,17}$- LSX

На рисунке 3.12 приведены данные рентгенофазового анализа образцов исходного цеолита LSX, его Na-формы, а также K- и Li-форм, синтезированных из Na-LSX. Видно, что интенсивности пиков для всех образцов близки.

Таким образом, в результате полной замены катионов K^+ на катионы Na^+ в исходном цеолите LSX и последующего ионного обмена катионов Na^+ на катионы K^+ или Li^+ степени кристалличности образцов практически не изменяются.

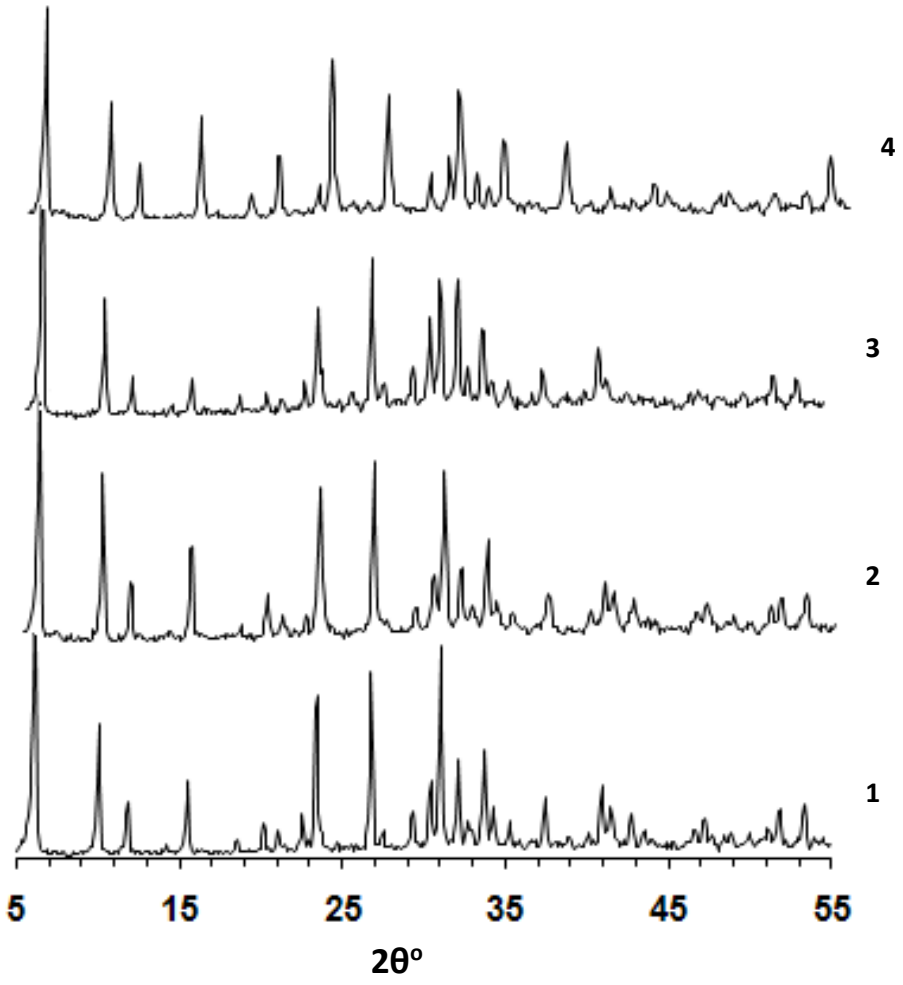


Рисунок 3.12 - Рентгенограммы образцов цеолита LSX после термообработки при 450°С в атмосфере воздуха в течение 4 часов: (1) – NaK-LSX, (2) – $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (3) –$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, (4) –$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX [135,144]

В таблице 3.7 приведены значения S_N и $V_п$ цеолита LSX с различными значениями $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$. Показано, что в цеолите Na-LSX в результате ионного обмена катионов Na^+ на меньшие по размеру катионы Li^+ увеличивается значение S_N с 716м^2/г у образца $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX до 763м^2/г у образца $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX. В то же время ионный обмен на большие по размеру катионы K^+ приводит к снижению значения S_N до 656м^2/г у образца $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX. Аналогичные результаты по влиянию перехода от одной обменной формы к другой на значения S_N и $V_п$ получены ранее для цеолитов А и Х [47].

Таблица 3.7 - Удельная поверхность (S_N, $м^2/г$) и объем пор ($V_п$, $см^3/г$) образцов цеолита LSX в Na-, Li- и K-формах [135,144]

Катионная форма цеолита*	S_N, $м^2/г$	$V_п$, $см^3/г$	Катионная форма цеолита*	S_N, $м^2/г$	$V_п$, $см^3/г$
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	716	0,28	$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	716	0,28
$Li_{0,57}Na_{0,43}$-LSX	720	0,29	$K_{0,50}Na_{0,50}$-LSX	712	0,29
$Li_{0,75}Na_{0,25}$-LSX	723	0,31	$K_{0,67}Na_{0,33}$-LSX	698	0,27
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX	763	0,32	$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	656	0,26

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ или K^+

3.2.2 Синтез Ca-, Mg- и Zn-форм ионным обменом в водных растворах соответствующих хлоридов

Данный подраздел посвящен синтезу образцов цеолита LSX, содержащих обменные катионы металлов Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в различных концентрациях, и изучению характеристик их пористой структуры. Результаты исследований опубликованы в работах [143,145,146].

В подразделе 3.2.1 показано, что при синтезе цеолита LSX с максимальным содержанием обменных катионов непосредственно из исходной формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки. Поэтому обменные формы, содержащие катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+}, синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали устойчивую Na-форму, со степенью обмена не ниже 0,98 ($Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX). На второй стадии катионы Na^+ заменяли на исследуемые катионы [145,146], что позволяло получать обменные формы цеолита LSX высокой степени кристалличности с максимальным содержанием обменных катионов.

На рисунке 3.13 приведены результаты изучения влияния природы обменного катиона и количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+}**,** Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX. Из представленных результатов видно, что при получении Ca**,** Mg и Zn-форм цеолита LSX из его Na-формы, были синтезированы образцы с предельными степенями обмена 0,85, 0,74 и 0,86 соответственно.

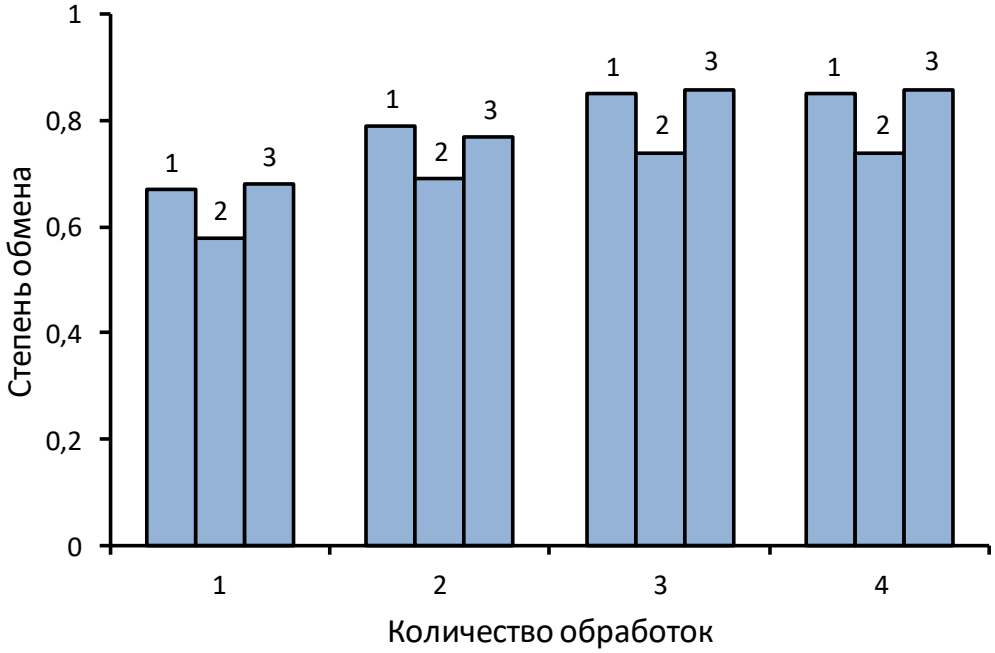


Рисунок 3.13 - Влияние количества обработок на степени обмена в цеолите Na-LSX: 1, 2 и 3 - степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+}, соответственно [145,146]

На рисунке 3.14 представлены данные рентгенофазового анализа синтезируемых образцов $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX, $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX. Видно, что степень кристалличности цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX равна 98 %. У полученных из $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX цеолитов в Ca-, Mg- и Zn-формах с предельными значениями степени обмена кристаллическая структура также сохраняется.

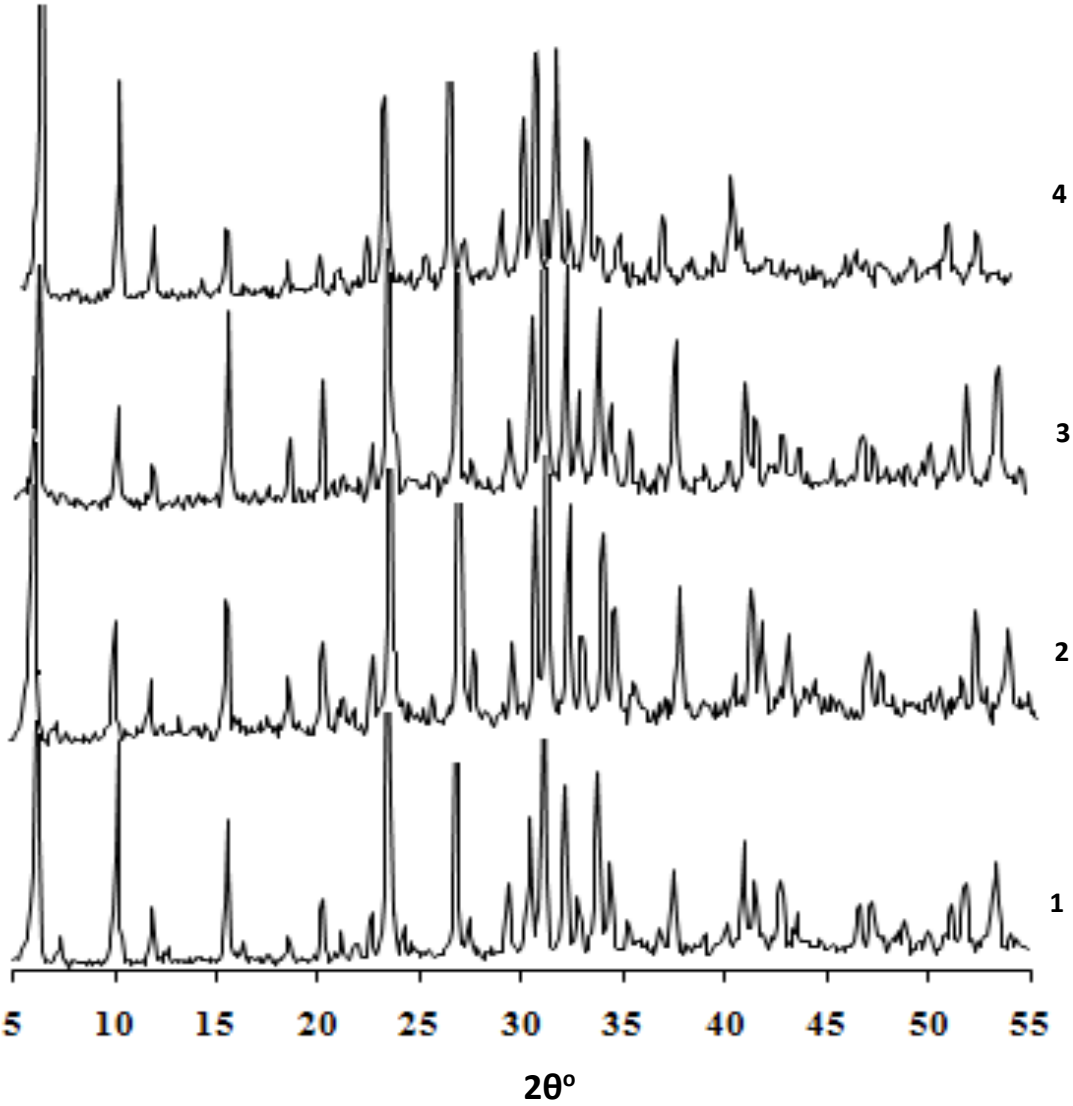


Рисунок 3.14 - Рентгенограммы образцов цеолита LSX после термообработки при 450 °С в атмосфере воздуха в течение 3 часов: (1) – $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (2) – $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, (3) – $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX, (4) – $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX [145,146]

В таблице 3.8 представлены характеристики пористой структуры цеолитов $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX, $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX после термообработки при 450 °С в течение 3 часов по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Из представленных в таблице 3.8 данных следует, что в цеолите $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX в результате ионного обмена одновалентного катиона Na^+ на двухвалентные

катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} происходит снижение значения S_N с 716 до 456, 401 и 398м^2/г соответственно.

Таблица 3.8 - Удельная поверхность (S_N, м^2/г) и объем пор ($V_п$, см^3/г) образцов цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX, $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX [145,146]

Характеристика	$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX	$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX	$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX
S_N	716	456	401	398
$V_п$	0,28	0,26	0,26	0,25

Таким образом, изучено влияние химической природы таких обменных катионов, как K^+, Na^+, Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в различных соотношениях на фазовый состав, пористую структуру и адсорбционные свойства цеолита LSX (Si/Al=1,0). Установлено, что цеолит LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Na-форме можно синтезировать из исходной NaK-формы, а в K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах – только из его Na-формы.

Определены условия и синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100 % степени кристалличности в K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах.

Установлено, что в цеолите $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX замена одновалентного катиона Na^+ на двухвалентные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} приводит к снижению значения S_N в 1,5-2 раза.

Сравнение свойств катионообменных форм цеолитов LSX и X

В таблице 3.9 приведены результаты изучения влияния количества обменных обработок на степени обмена содержащихся в цеолитах LSX и X катионов Na^+ на катионы K^+, Li^+ и Ca^{2+}. Видно, что в результате трех обменных обработок цеолитов Na-LSX и Na-X в растворе KCl величина $\alpha_{Na \rightarrow K}$ не превышает 0,79. При обработке цеолита Na-LSX в растворах LiCl и $CaCl_2$ величины $\alpha_{Na \rightarrow Li}$ и $\alpha_{Na \rightarrow Ca}$ составляют 0,83 и 0,84 соответственно. Значения степеней обмена $\alpha_{Na \rightarrow Li}$ и

$\alpha_{Na\rightarrow Ca}$ при трехкратной обработке цеолита Na-X достигают 0,81 и 0,86 соответственно. Дальнейшее увеличение количества обменов до пяти не оказывает заметного влияния на величины $\alpha_{Na\rightarrow K}$, $\alpha_{Na\rightarrow Li}$ и $\alpha_{Na\rightarrow Ca}$. Полученные результаты объясняются тем, что часть обменных катионов в цеолитах LSX и X находится в недоступных для обмена местах (малые полости).

Таблица 3.9 - Влияние количества обработок на степень обмена в цеолитах Na-LSX и Na-X катионов Na^+ на катионы K^+ ($\alpha_{Na\rightarrow K}$), Li^+ ($\alpha_{Na\rightarrow Li}$) и Ca^{2+} ($\alpha_{Na\rightarrow Ca}$) [143]

Количество обработок	Цеолит Na-LSX			Цеолит Na-X		
	$\alpha_{Na\rightarrow K}$	$\alpha_{Na\rightarrow Li}$	$\alpha_{Na\rightarrow Ca}$	$\alpha_{Na\rightarrow K}$	$\alpha_{Na\rightarrow Li}$	$\alpha_{Na\rightarrow Ca}$
1	0,50	0,57	0,63	0,53	0,52	0,50
2	0,67	0,75	0,73	0,69	0,73	0,79
3	0,79	0,83	0,85	0,79	0,81	0,86
4	0,79	0,83	0,85	0,79	0,81	0,86
5	0,79	0,83	0,85	0,79	0,81	0,86

Таким образом, для достижения максимальных значений $\alpha_{Na\rightarrow K}$, $\alpha_{Na\rightarrow Li}$ и $\alpha_{Na\rightarrow Ca}$ необходимо не менее трех обменных обработок. Сравнение полученных результатов позволяет сделать вывод, что максимальные значения степеней обмена катионов Na^+, содержащихся в цеолитах LSX и X на катионы K^+, Li^+ и Ca^{2+} близки.

На рисунке 3.15 приведены данные рентгенофазового анализа исходных цеолитов Na-LSX и Na-X и их ионообменных форм. Показано, что все образцы имеют высокую степень кристалличности и при замене катионов Na^+, содержащихся в исходных цеолитах, на катионы K^+, Li^+ и Ca^{2+} фазовых изменений не происходит.

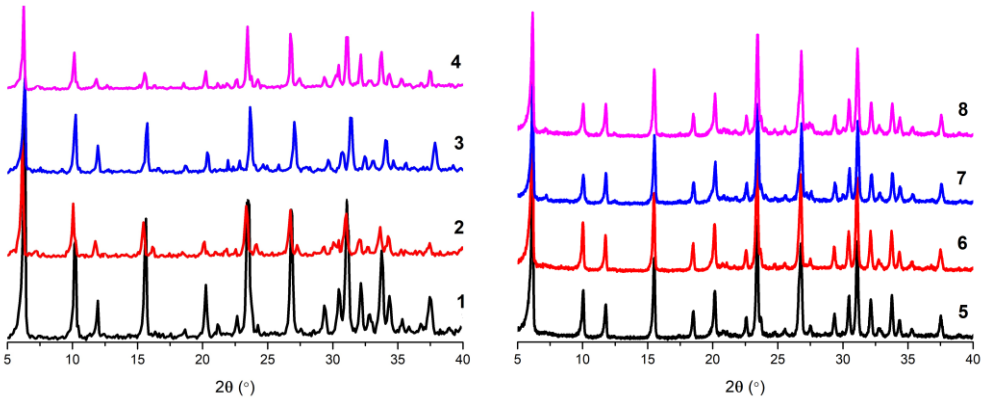


Рисунок 3.15 - Рентгенограммы исходных и ионообменных форм цеолитов LSX и X: (1) – NaK-LSX; (2) – $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX; (3) – $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX; (4) – $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX; (5) – Na-X; (6) – $K_{0,79}Na_{0,21}$-X; (7) – $Li_{0,81}Na_{0,19}$-X; (8) – $Ca_{0,86}Na_{0,14}$-X [143]

3.3 Изучение термической стабильности K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX в атмосфере воздуха

В адсорбционных установках цеолит применяют в виде гранул, которые получают с использованием различных связующих веществ. Традиционная технология приготовления гранулированного цеолита включает следующие основные стадии: приготовление высокодисперсного цеолитного порошка, последующая его грануляция с применением связующего материала и термообработка при 600-650 °С в атмосфере воздуха в течение 4-8 часов. Следовательно, обязательной стадией приготовления адсорбента на основе цеолита LSX является термообработка гранул в указанных выше условиях.

При термической обработке цеолитов различного структурного типа сначала наблюдается обезвоживание цеолитов, затем разрушение структуры с превращением их в аморфные материалы. Дальнейшее нагревание обычно приводит к кристаллизации новых фаз в зависимости от химического состава цеолита [26]. Следовательно, требуется знание не только условий синтеза, но и насколько термически стабильна та или иная обменная форма цеолита LSX в условиях приготовления адсорбента. Такие сведения весьма ограничены [57,147],

поэтому данный подраздел посвящен изучению термической стабильности образцов цеолита LSX в различных катионообменных формах.

3.3.1 Термическая стабильность K-, Na-, Li-форм

Результаты термогравиметрического (ТГ, ДТГ) и дифференциального термического (ДТА) анализа цеолитов NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX и $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX представлены на рисунке 3.16. На кривых термогравиметрического анализа TG по мере повышения температуры наблюдается непрерывная потеря массы – удаление воды. Ход кривых TG характеризуется плавным уменьшением массы образцов вплоть до начала структурных превращений.

По результатам дифференциального термического анализа (Рисунок 3.16), можно заключить, что для цеолита Li-LSX перестройка кристаллической структуры происходит уже при температурах ~725-756 °C. Цеолиты NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX и $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX более устойчивы, так как температуры перестройки их кристаллической структуры выше на 80-150 °C.

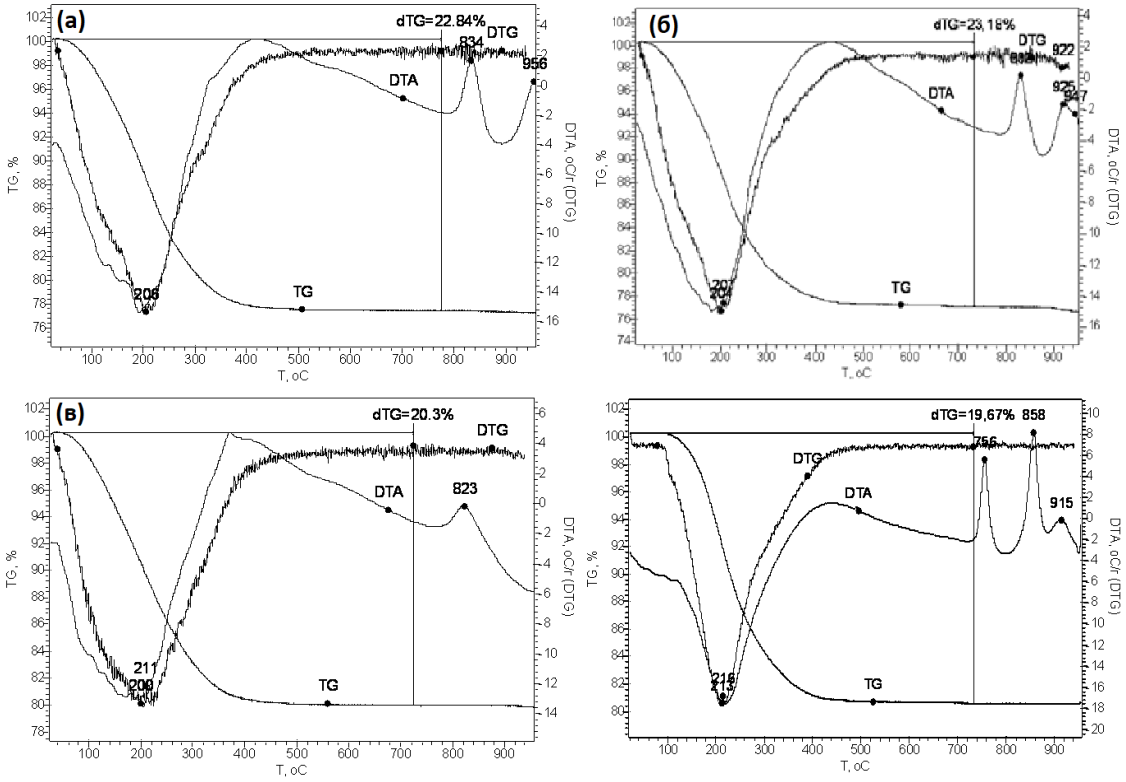


Рисунок 3.16 - Дериватограммы образцов цеолита (а) NaK-LSX, (б) $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (в)$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, (г)$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX [134,135]

В таблице 3.10 приведены данные рентгенофазового анализа образцов исходного цеолита LSX, а также образцов с максимальным содержанием катионов Na^+, K^+ и Li^+ после термообработки при 450, 650, 750 и 850 °C в атмосфере воздуха в течение 4 часов.

Таблица 3.10 - Интенсивности основных пиков (I, усл.е.) на рентгенограммах образцов цеолита NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX и $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX после термообработки при 450, 650, 750 и 850°C [134,135]

2 θ°	6.05	9.95	23.25	26.55	30.85	33.55
NaK-LSX						
I/450	2,357	1,776	1,277	1,761	1,870	1,128
I/650	2,355	1,778	1,284	1,765	1,865	1,125
I/750	2,045	1,466	1,104	1,435	1,565	0,995
I/850	0,867	0,298	0,687	0,754	0,542	0,452
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX						
I/450	2,856	1,665	1,415	1,745	1,684	1,008
I/650	2,866	1,651	1,425	1,750	1,698	0,907
I/750	2,729	1,439	1,361	1,614	1,562	0,792
I/850	0,968	0,301	0,739	0,768	0,638	0,321
$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX						
I/450	2,393	1,081	0,946	1,355	1,204	1,167
I/650	2,389	1,091	0,951	1,352	1,184	1,167
I/750	2,023	0,739	0,725	1,165	1,011	1,066
I/850	0,586	0,387	0,547	0,723	0,697	0,614
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX						
I/450	2,374	1,359	1,804	1,437	1,404	0,657
I/650	0,041	0,060	0,306	0,344	0,272	0,222
I/750	0,030	0,050	0,290	0,288	0,270	0,097
I/850	0,032	0,054	0,128	0,238	0,267	0,100

Следует отметить, что интенсивности пиков для всех образцов близки. Как отмечалось ранее (подраздел 3.2.1), в результате полной замены катионов K^+ на катионы Na^+ в исходном цеолите LSX и последующего ионного обмена катионов Na^+ на катионы K^+ или Li^+, степени кристалличности образцов практически не меняются. После термообработки при 650 °C и ниже степени кристалличности

образцов цеолита LSX в NaK-, Na- и K-формах сохраняются, и только у образца $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX кристаллическая решетка начинает аморфизоваться уже при 650 °C.

Ранее [123] аморфизацию кристаллической решетки цеолита при синтезе катионообменных форм наблюдали при приготовлении HNa-форм цеолитов A и X со степенью обмена катионов Na^+ на катионы H^+ более 0,5. В работе [123] полученные результаты объясняются тем, что протоны, образующиеся в результате прокалки при 450 °C NH_4-форм цеолитов A и X, не успевают стабилизировать отрицательный заряд их кристаллической решетки.

Нами было показано, что разрушение кристаллической решетки у образца $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX наблюдается при 650 °C и, по-видимому, основная причина аморфизации заключается в другом. Из исследованных щелочных металлов литий обладает максимальными щелочными свойствами. Можно предположить, что аморфизация кристаллической решетки происходит из-за взаимодействия алюминия, входящего в ее состав, с катионами лития и структурной водой, которая выделяется при прокаливании цеолитов.

Учитывая, что Na-форма цеолита LSX стабильна при 650 °C в атмосфере воздуха в течение 4 часов, а Li-форма нет, в указанных условиях были подвергнуты термообработке образцы с различной $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$. На рисунке 3.17 приведены рентгенограммы образцов после термообработки.

Следует отметить, что в указанных выше условиях термообработки кристаллическая решетка образца, в котором катионы Na^+ заменены на 57 % на катионы Li^+ (содержание лития, в пересчете на Li_2O 6,2 %масс.), устойчива. Дальнейшее увеличение значения $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$ до 0,75 (содержание лития, в пересчете на Li_2O 8,3 %масс.) приводит к уменьшению термической стабильности образца и в тех же условиях термообработки наблюдается частичная аморфизация его кристаллической решетки.

Из результатов, полученных ранее [57,147], следует, что LiNa-формы цеолита X с близкими содержаниями катионов лития термически стабильны при 650 °C в атмосфере воздуха в течение 4 часов. Их большую устойчивость можно

объяснить более высоким модулем цеолита X по сравнению с цеолитом LSX, так как известно [26,148], что с увеличением модуля цеолита его термическая стабильность возрастает.

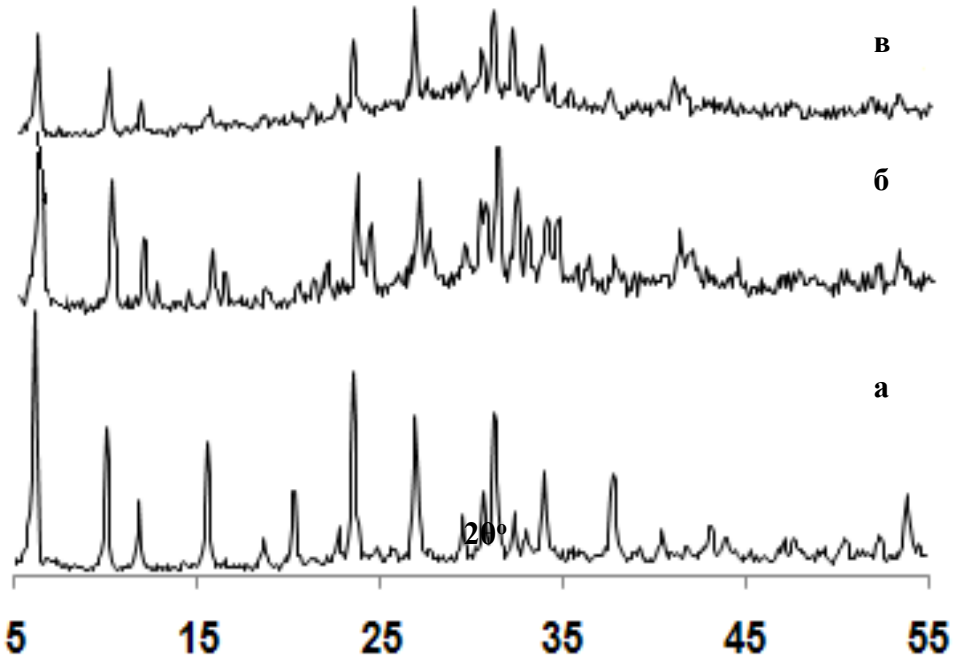


Рисунок 3.17 - Рентгенограммы образцов цеолита $Li_{0,57}Na_{0,43}$-LSX (а), $Li_{0,75}Na_{0,25}$-LSX (б) и $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX (в) после термообработки при 650 °С [134,135]

При повышении температуры термообработки до 750 °С уже наблюдается значительная аморфизация и других исследованных форм цеолита LSX (Таблица 3.10). Следует отметить, что дальнейшее увеличение температуры термообработки до 850 °С приводит к полному разрушению кристаллической решетки всех исследованных образцов цеолитов.

Результаты изучения влияния температуры термообработки на характеристики пористой структуры цеолита LSX в NaK-, K-, Na- и Li-формах приведены на рисунке 3.18. Показано, что наблюдаемая аморфизация образца $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX при повышении температуры термообработки с 450 до 650 °С приводит к катастрофическому уменьшению значений S_N и $V_п$. При увеличении температуры до 750 °С наблюдается снижение значений упомянутых

характеристик у всех остальных исследованных форм из-за частичной аморфизации кристаллической решетки цеолита LSX.

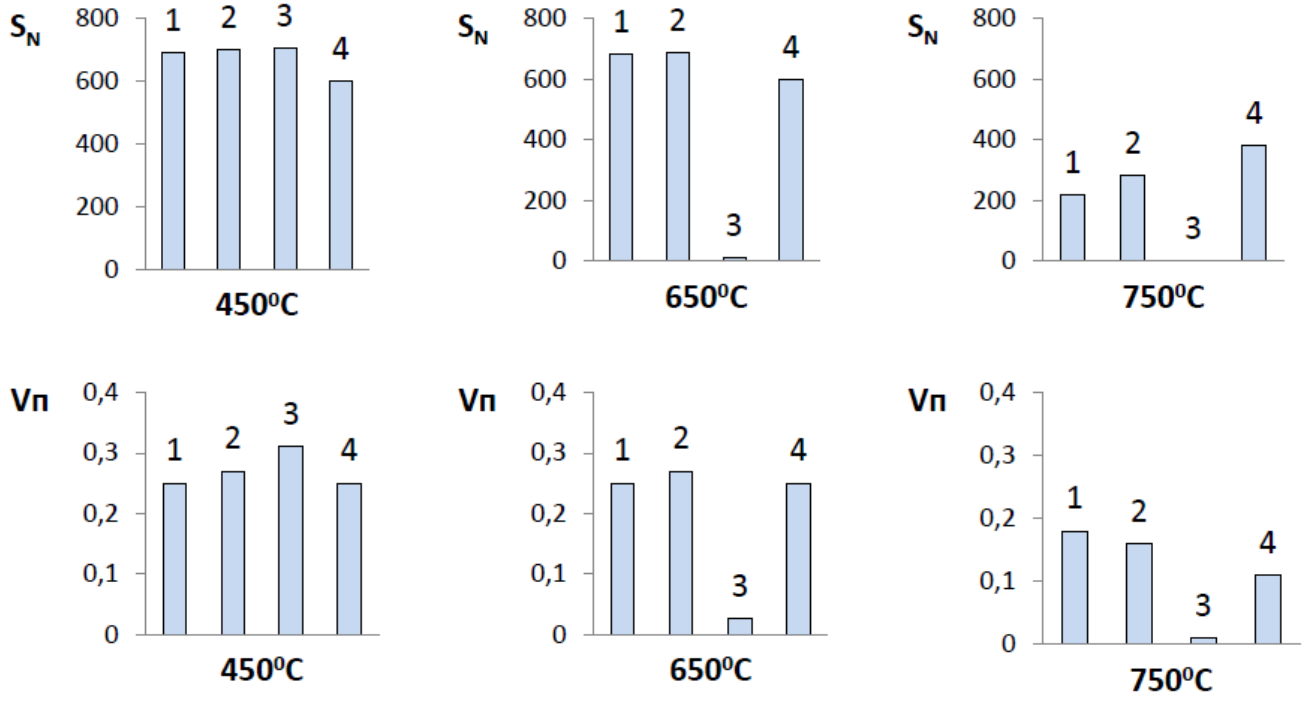


Рисунок 3.18 - Влияние температуры термообработки на S_N ($м^2/г$) и $V_п$ ($см^3/г$) образцов цеолита: (1) - NaK-LSX, (2) - $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (3) - $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX, (4) - $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX [134,135]

Результаты изучения влияния температуры термообработки на значения $a_0(H_2O)$, a_0 (CO_2), a_0 (C_6H_6) и a_0 (C_7H_{16}) цеолита LSX в указанных выше формах с предельной степенью обмена приведены в таблицах 3.11 и 3.12.

Таблица 3.11 - Влияние температуры термообработки на равновесные адсорбционные емкости a_0 (H_2O) и a_0 (CO_2) образцов цеолита NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX [143]

Катионная форма цеолита*	a_0 (H_2O), мг/г			a_0 (CO_2), мг/г		
	450°C	650°C	750°C	450°C	650°C	750°C
NaK-LSX	280	280	150	137	135	94
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	290	290	140	136	135	88
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX	300	40	20	143	9	5
$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	260	260	130	117	116	54

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ или K^+

Таблица 3.12 - Влияние температуры термообработки на равновесные адсорбционные емкости $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ образцов цеолита NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX [143]

Катионная форма цеолита*	a_0 (C_6H_6), мг/г			a_0 (н-C_7H_{16}), мг/г		
	450°C	650°C	750°C	450°C	650°C	750°C
NaK-LSX	246	246	97	190	190	95
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	255	255	97	197	197	95
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX	264	26	9	204	27	7
$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	229	229	106	177	177	95

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ или K^+

Из представленных результатов видно, что при повышении температуры термообработки с 450 до 650 °C только у Li-формы начинают уменьшаться адсорбционные характеристики по воде, углекислому газу, бензолу и гептану (Таблица 3.11 и 3.12). При 750 °C наблюдается снижение значений a_0 (H_2O), a_0 (CO_2), a_0 (C_6H_6) и a_0 (C_7H_{16}) всех катионообменных форм цеолита LSX из-за аморфизации кристаллической решетки.

3.3.2 Термическая стабильность Ca-, Mg- и Zn-форм

Результаты дериватографического анализа образцов приведены на рисунке 3.19. На кривых DTG термограмм образцов $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX, $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX видны интенсивные пики с максимумами при 194, 190 и 199 °C. Наблюдаемым пикам на кривых DTA соответствуют интенсивные эндоэффекты при 200, 186 и 196 °C для Ca-, Mg- и Zn-формы соответственно. При этом масса образцов уменьшается на 15,0, 16,9 и 22,1 %масс за счёт удаления воды из кристаллической решетки.

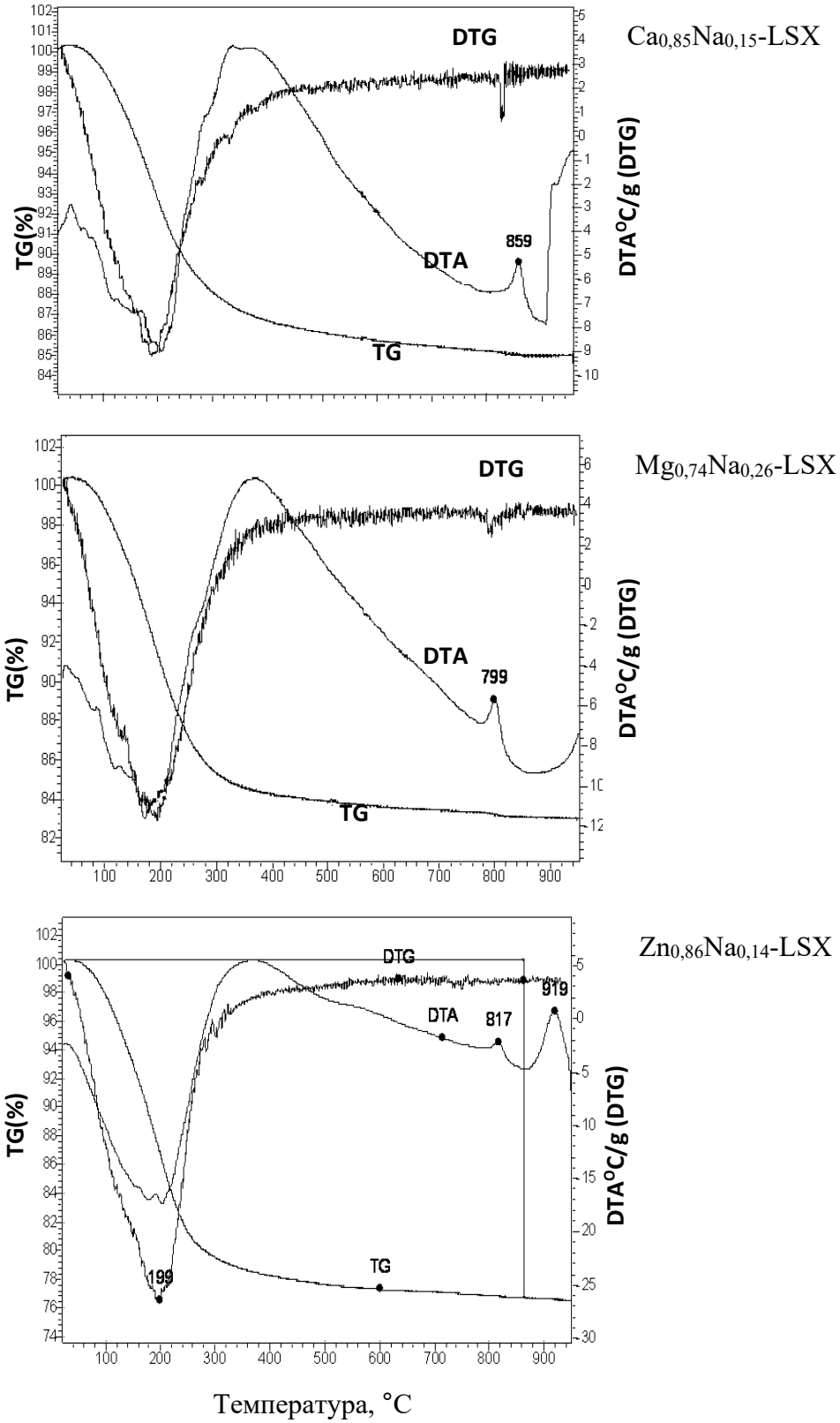


Рисунок 3.19 - Дериватограммы образцов цеолита $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX

При дальнейшем нагревании $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX на кривых DTA наблюдаются экзоэффекты при 859 и 799 °C для Ca- и Mg-форм соответственно. При нагревании $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX на кривой DTA наблюдаются два экзоэффекта при 817 и 919 °C. Масса образцов при этом уменьшается от 0,09 до 0,18 %масс. Изменение энтальпии при неизменной массе указывает на наличие фазовых переходов.

В таблице 3.13 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов цеолита LSX с максимальным содержанием катионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} после термообработки при 450, 650, 750 и 850 °C в атмосфере воздуха в течение 4 часов. Можно отметить, что высокая степень кристалличности сохраняется только у образца $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX после термообработки при 750 °C и выше, что хорошо согласуется с результатами дериватографического анализа.

Таблица 3.13 - Интенсивности основных пиков (I, усл.е.) на рентгенограммах образцов цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX после термообработки при 450, 650, 750 и 850 °C [134,135]

2 θ°	6.05	9.95	23.25	26.55	30.85	33.55
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX						
I/450	2,357	1,776	1,277	1,761	1,870	1,128
I/650	2,355	1,778	1,284	1,765	1,865	1,125
I/750	2,045	1,466	1,104	1,435	1,565	0,995
I/850	0,867	0,298	0,687	0,754	0,542	0,452
$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX						
I/450	2,542	1,551	1,585	1,427	1,373	1,350
I/650	2,244	1,270	1,298	1,347	1,089	1,340
I/750	2,193	1,011	1,142	1,287	1,031	1,248
I/850	1,542	0,951	1,085	0,927	0,873	1,056
$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX						
I/450	2,200	1,191	1,361	1,236	1,300	1,229
I/650	2,100	1,178	1,261	1,036	1,050	1,029
I/750	0,072	0,066	0,299	0,335	0,322	0,282
I/850	0,052	0,046	0,200	0,215	0,182	0,062
$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX						
I/450	2,210	2,192	1,347	1,330	1,356	1,241
I/650	1,624	1,127	1,033	1,195	0,917	0,874
I/750	0,035	0,016	0,205	0,215	0,132	0,107
I/850	0,030	0,009	0,175	0,109	0,062	0,008

В таблице 3.14 представлено влияние температуры термообработки на значения удельной поверхности и объема пор порошкообразного цеолита LSX в различных катионообменных формах по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 3.14 - Влияние температуры термообработки на S_N ($м^2/г$) и $V_п$ ($см^3/г$) образцов цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX [145]

Характеристика	$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX			$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX			$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX			$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX		
T°C	450	650	750	450	650	750	450	650	750	450	650	750
S_N	716	702	296	456	451	207	401	395	26	398	390	20
$V_п$	0,28	0,28	0,15	0,26	0,26	0,24	0,26	0,26	0,05	0,25	0,25	0,01

Из представленных в таблице данных следует, что повышение температуры термообработки цеолита LSX с 450 до 650 °C не приводит к изменению значений S_N и $V_п$ исследуемых в данной работе форм цеолита LSX. При 750 °C наблюдается снижение значений S_N и $V_п$ у $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX из-за аморфизации их кристаллической решетки.

Результаты изучения влияния температуры термообработки на значения a_0 (H_2O), a_0 (CO_2), a_0 (C_6H_6) и a_0 (C_7H_{16}) цеолита LSX в указанных выше формах приведены в таблицах 3.15 и 3.16.

Таблица 3.15 - Влияние температуры термообработки на a_0 (H_2O) и a_0 (CO_2) образцов цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX [143,145]

Катионная форма цеолита*	a_0 (H_2O)			a_0 (CO_2)		
	450°C	650°C	750°C	450°C	650°C	750°C
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	290	290	140	136	135	92
$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX	270	268	261	120	119	115
$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX	280	274	26	98	94	21
$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX	260	223	2	87	85	3

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} или Zn^{2+}

Таблица 3.16 - Влияние температуры термообработки на a_0 (C_6H_6) и a_0 (н-C_7H_{16}) образцов цеолита $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX, $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX [143,145]

Катионная форма цеолита*	a_0 (C_6H_6)			a_0 (н-C_7H_{16})		
	450°C	650°C	750°C	450°C	650°C	750°C
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	255	255	97	197	197	95
$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX	274	268	251	219	215	203
$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX	265	243	58	215	189	54
$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX	267	201	7	204	167	6

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} или Zn^{2+}

При термообработке при 750 °C обменных форм цеолита LSX существенное снижение значений a_0 (H_2O), a_0 (C_6H_6) и a_0 (C_7H_{16}) наблюдается у $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX и $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX из-за аморфизации их кристаллической решетки.

Таким образом, исследована термическая стабильность образцов цеолита LSX в NaK-, K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах в интервале температур 450-850 °C в атмосфере воздуха. Установлено, что кристаллическая решетка цеолита LSX в Li-форме разрушается уже при 650 °C. Обнаружено, что цеолит LSX в NaK-, Na-, K-, Mg- и Zn-формах, также, как и аналогичные формы промышленных образцов цеолитов A и X, устойчив в условиях термообработки до 700 °C в атмосфере воздуха. Показано, что цеолит LSX в Ca-форме устойчив в условиях термообработки при 750 °C в атмосфере воздуха, остальные катионообменные формы цеолита LSX в этих условиях частично аморфизуются, что сопровождается резким снижением значений удельной поверхности и суммарного объема пор, как следствие значений равновесных адсорбционных емкостей по молекулам воды, н-гептана, бензола и CO_2.

Заключение по главе 3

В данной главе приведены результаты исследований, направленные на установление влияния условий старения гидрогеля на морфологию и дисперсность кристаллов цеолита LSX в NaK-форме, формирующихся при последующей кристаллизации, а также на разработку способов синтеза K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn – форм цеолита LSX.

В результате разработан перспективный для практической реализации способ синтеза высокодисперсного (средний размер 1,9-2,0 мкм) цеолита NaKLSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности 98-100%. Способ включает стадию приготовления и старения при 30°С в течение не менее 48 ч щелочного силикаалюмогидрогеля следующего состава: $(5.0\text{-}5.5)Na_2O\cdot(1.6\text{-}1.65)K_2O\cdot Al_2O_3\cdot(2.0\text{-}2.2)SiO_2\cdot(120\text{-}130)H_2O$ и его последующую кристаллизацию при 70 и 98°С в течение 3 и 2 часов, соответственно.

Установлено, что для приготовления Li, Na, K, Ca-, Mg- и Zn – форм цеолита LSX с максимальным содержанием указанных катионов необходимо не менее трёх обменных обработок в водных растворах соответствующих хлоридов. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота.

Обнаружено, что указанные обменные формы цеолита LSX за исключением Li-формы устойчивы до 700°С, выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки, которая приводит к уменьшению предельного адсорбционного объема.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-ФОРМ ЦЕОЛИТА LSX

Результаты, представленные в данной главе, опубликованы в [135,143-146].

4.1 Равновесные адсорбционные емкости по парам H_2O, C_6H_6 и C_7H_{16}

Результаты изучения влияния природы и содержания катионов K^+ и Li^+ в цеолите LSX на $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ при 25 °С и P/P_s = 0,7-0,8 приведены в таблице 4.1. Видно, что замена катионов Na^+ на катионы Li^+ не оказывает существенного влияния на значения $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ цеолита LSX. При замене катионов Na^+ на катионы K^+ заметное уменьшение значений указанных равновесных адсорбционных количеств наблюдается при $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ более 67 %.

Таким образом показано, что при переходе от Na-формы цеолита LSX к его Li- и K-формам с максимальными значениями $\alpha_{(Na\rightarrow K)}$ и $\alpha_{(Na\rightarrow Li)}$ величины $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ изменяются только при глубоком обмене катионов Na^+ на большие по размерам катионы K^+.

Таблица 4.1 - $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ NaK-, Na-, Li- и K- форм цеолита LSX [135, 144]

Катионная форма цеолита*	$a_0(H_2O)$	$a_0(C_6H_6)$	$a_0(C_7H_{16})$
NaK-LSX	280	246	190
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	290	255	197
$Li_{0,57}Na_{0,43}$-LSX	290	255	197
$Li_{0,75}Na_{0,25}$-LSX	300	264	204
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX	300	264	204
$K_{0,50}Na_{0,50}$-LSX	280	246	190
$K_{0,67}Na_{0,33}$-LSX	270	237	183
$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	260	229	177

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ или K^+

Результаты изучения влияния природы и содержания катионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите LSX на $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX [145, 146]

Катионная форма цеолита*	$a_0(H_2O)$	$a_0(C_6H_6)$	$a_0(C_7H_{16})$
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	290	255	197
$Ca_{0,67}Na_{0,33}$-LSX	280	260	196
$Ca_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	270	270	211
$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX	270	274	219
$Mg_{0,58}Na_{0,42}$-LSX	290	259	195
$Mg_{0,69}Na_{0,31}$-LSX	280	263	202
$Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX	280	265	215
$Zn_{0,68}Na_{0,32}$-LSX	280	258	196
$Zn_{0,77}Na_{0,23}$-LSX	270	261	199
$Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX	260	267	204

* - числа обозначают степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} или Zn^{2+}

Из данных таблицы 4.2 следует, что замена в цеолите $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX катионов Na^+ на двухвалентные катионы Ca^{2+}, Mg^{2+} или Zn^{2+} приводит к увеличению значений $a_0(C_6H_6)$ и $a_0(C_7H_{16})$ на 5-10 %отн, и снижению значений $a_0(H_2O)$ также на 5-10 %отн.

В таблицах 4.3 и 4.4 приведены значения $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$, $W_0(H_2O)$ и $W_0(C_6H_6)$ полученных Na-, Li-, K- и Ca-форм цеолитов LSX и X. Видно, что замена в указанных цеолитах катионов Na^+ на другие катионы вызывает изменение значений указанных характеристик не более чем на 10-15 %отн. Аналогичные различия в значениях $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$, $W_0(H_2O)$ и $W_0(C_6H_6)$ наблюдаются между одними и теме же катионообменными формами цеолитов LSX и X.

Таким образом, при объемном заполнении внутрикристаллического пространства парами воды и бензола большее содержание катионов в цеолите LSX, чем в цеолите X, не оказывает существенного влияния на значения $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$, $W_0(H_2O)$ и $W_0(C_6H_6)$.

Таблица 4.3 - $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$, $W_0(H_2O)$ и $W_0(C_6H_6)$ образцов цеолита NaK-LSX, $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX [143]

Катионная форма цеолита	$a_0(H_2O)$, мг/г	$W_0(H_2O)$, $см^3/г$	$a_0(C_6H_6)$, мг/г	$W_0(C_6H_6)$, $см^3/г$
NaK-LSX	300	0,30	264	0,30
$Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX	290	0,30	285	0,30
$Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX	310	0,31	264	0,31
$K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX	260	0,26	229	0,26
$Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX	270	0,27	274	0,27

Таблица 4.4 - $a_0(H_2O)$, $a_0(C_6H_6)$, $W_0(H_2O)$ и $W_0(C_6H_6)$ образцов цеолита Na-X, $Li_{0,81}Na_{0,19}$-X, $K_{0,79}Na_{0,21}$-X и $Ca_{0,86}Na_{0,14}$-X [143]

Катионная форма цеолита	$a_0(H_2O)$, мг/г	$W_0(H_2O)$, $см^3/г$	$a_0(C_6H_6)$, мг/г	$W_0(C_6H_6)$, $см^3/г$
Na-X	310	0,30	264	0,30
$Li_{0,81}Na_{0,19}$-X	300	0,30	264	0,30
$K_{0,79}Na_{0,21}$-X	280	0,28	229	0,26
$Ca_{0,86}Na_{0,14}$-X	290	0,29	255	0,29

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены результаты изучения кинетики достижения $a_0(H_2O)$ на образцах цеолита LSX в сравнении с цеолитом X, содержащим катионы различных щелочных металлов. Показано, что максимально быстро предельные значения $a_0(H_2O)$ достигаются на образцах $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $Li_{0,81}Na_{0,19}$-X. Следовательно, в микропористой структуре указанных образцов обеспечивается максимальная скорость диффузии молекул воды в полости цеолитов. Следует отметить, что различия в предельных значениях $a_0(H_2O)$ у обменных форм цеолита LSX и X находятся в пределах ошибки измерений.

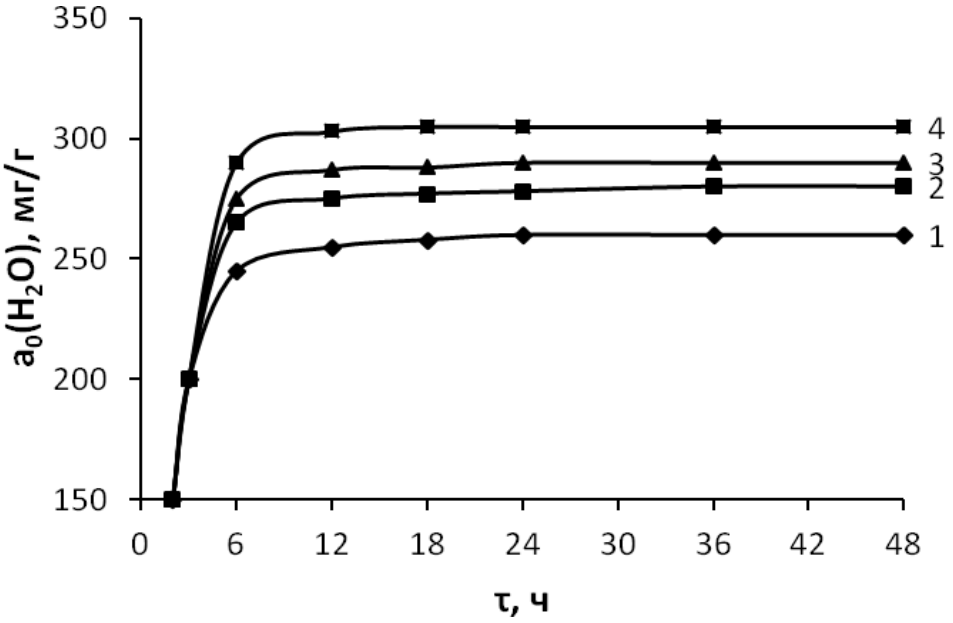


Рисунок 4.1 - Кинетика достижения $a_0(H_2O)$ на образцах цеолита LSX: (1) – $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, (2) – NaK-LSX, (3) – $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (4) – $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX [143]

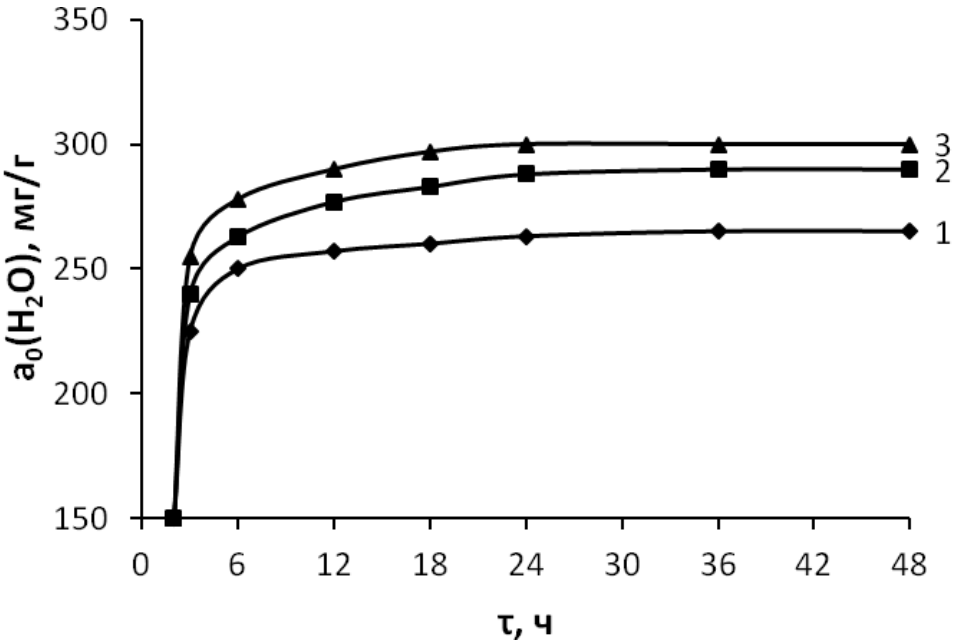


Рисунок 4.2 - Кинетика достижения $a_0(H_2O)$ на образцах цеолита Na-X: (1) – $K_{0,72}Na_{0,28}$-X, (2) –Na-X, (3) –$Li_{0,80}Na_{0,20}$-X

На рисунках 4.3 и 4.4 приведены результаты изучения кинетики достижения $a_0(C_6H_6)$ на образцах цеолитов LSX и X, содержащих катионы различных щелочных металлов.

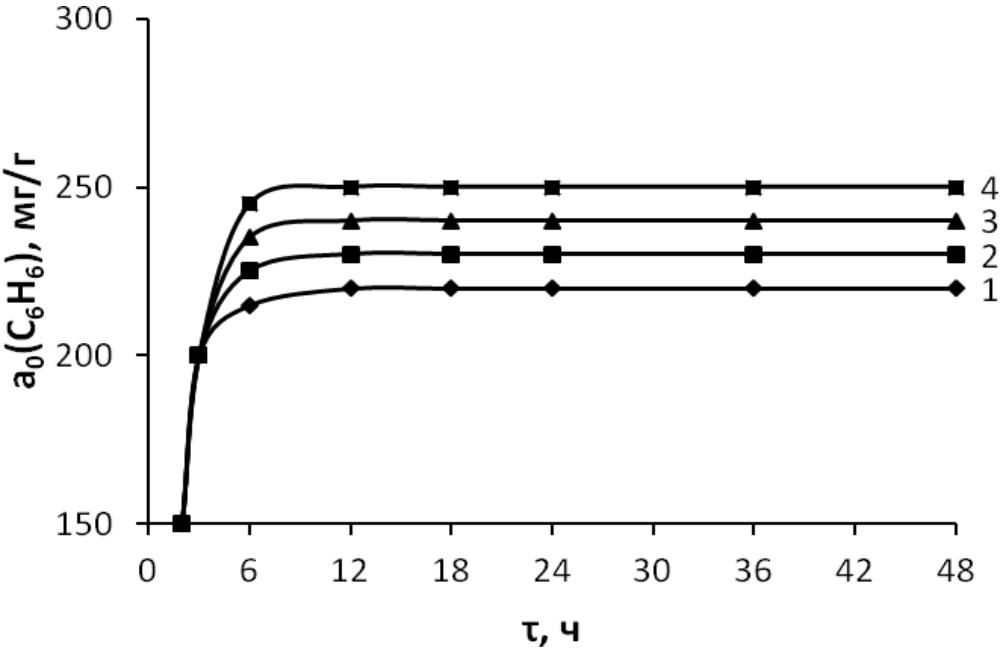


Рисунок 4.3 - Кинетика достижения $a_0(C_6H_6)$ на образцах цеолита LSX: (1) – $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, (2) – NaK-LSX, (3) – $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, (4) – $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX [143]

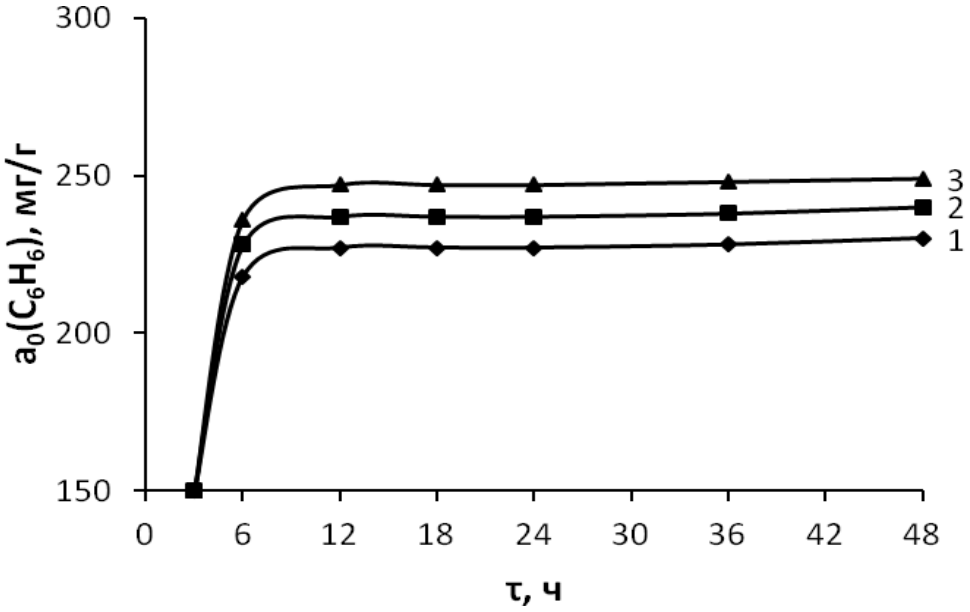


Рисунок 4.4 - Кинетика достижения $a_0(C_6H_6)$ на образцах цеолита Na-X: (1)– $K_{0,72}Na_{0,28}$-X, (2) –Na-X, (3) –$Li_{0,80}Na_{0,20}$-X

Из представленных на рисунках 4.3 и 4.4 результатов следует, что кривые достижения равновесных адсорбционных количеств по парам бензола обменными формами цеолита LSX и цеолита Na-X, аналогичны кривым достижения равновесных адсорбционных количеств по парам воды (Рисунки 4.1 и 4.2).

4.2 Равновесные адсорбционные емкости по CO_2

Как уже отмечалось в литературном обзоре, основной областью применения обменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода в сравнительно небольших количествах разделением воздуха по технологии КБА [3-7]. Кроме того, цеолит LSX может быть использован в процессах декарбонизации газов (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.), в которых в настоящее время используются адсорбенты на основе цеолита X [149-152].

Важными факторами, влияющими на адсорбционную способность цеолитов, являются не только их фазовый состав, степень кристалличности и дисперсность, но также природа и содержание катионов в них. Доступность катионов для адсорбции зависит от особенностей кристаллической структуры данного типа цеолита, общего числа катионов и их расположения в пористой кристаллической структуре. Если для цеолита X отношение Si/Al составляет 1,2-1,5 [26], то для цеолита LSX оно близко к 1,0. В то же время в последнем при схожей с цеолитом X пористой структуре, количество обменных катионов такое же, как в цеолите A. В связи с этим, интересно было бы сравнить свойства ионообменных форм высокодисперсных цеолитов LSX и X в адсорбции диоксида углерода из сухих газовоздушных потоков при 25 °C, содержащих от 0,04 до 10 %об. CO_2.

На рисунке 4.5 приведены результаты изучения влияния продолжительности адсорбции на количество адсорбированного CO_2 различными катионообменными формами цеолитов LSX и, для сравнения, цеолита X при 25 °C и концентрации CO_2 в исходной газовоздушной смеси, равной 10,0 %об. Можно отметить, что на всех образцах через 24 часа достигаются равновесные адсорбционные количества по CO_2 ($a_0(CO_2)$). Для ионообменных форм цеолитов LSX и X $a_0(CO_2)$ составляют 110,0-153,0 мг/г и 189,0-211,0 мг/г, соответственно. Указанные значения существенно меньше значений $a_0(H_2O)$ и $a_0(C_6H_6)$.

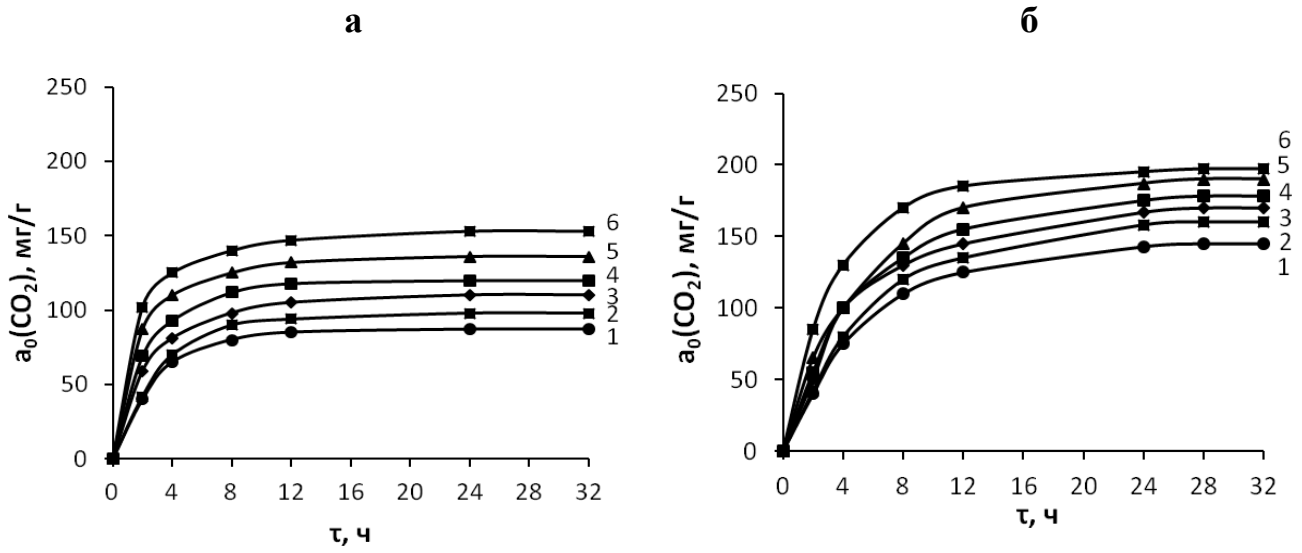


Рисунок 4.5 - Количество адсорбированного CO_2 внутрикристаллическим пространством образцов цеолитов LSX (а) и X (б) в зависимости от продолжительности адсорбции (25 °C, исходная концентрация CO_2 в газовоздушной смеси 10 %об.) [143]:

а: (1) - $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX; (2) - $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX; (3) - $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX; (4) - $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX; (5) - $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX; (6) - $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX

б: (1) - $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-X; (2) - $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX; (3) - $K_{0,79}Na_{0,21}$-X; (4) - $Ca_{0,86}Na_{0,14}$-X; (5) - Na-X; (6) - $Li_{0,81}Na_{0,19}$-X

Причиной этого явления является особенность адсорбции углекислого газа на цеолитах, которая происходит в линейной ориентации за счет ион-дипольного взаимодействия между CO_2 и распределенных в пористой структуре обменных

катионов [65,148,153]. В этом случае природа и содержание катионов в цеолитах LSX и X оказывает существенное влияние на величину $a_0(CO_2)$. Показано, что ее значения уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма → Na-форма → Ca-форма → K-форма → Mg-форма → Zn-форма. В таком же ряду уменьшается поляризующая способность катионов.

Следует отметить, что при 10 %об. концентрации CO_2 в газовоздушной смеси, когда происходит объемное заполнение внутрикристаллического пространства, наибольшие значения равновесных адсорбционных емкостей достигаются на ионообменных формах цеолита X. Можно предположить, что из-за более высокого содержания катионов в цеолите LSX их большая часть располагается во внутрикристаллическом пространстве в местах, препятствующих специфической сорбции молекул CO_2 даже объемном заполнении.

На рисунке 4.6 приведены результаты изучения влияния продолжительности адсорбции на количество адсорбированного CO_2 различными катионообменными формами цеолитов LSX и X при 25 °C и концентрации CO_2 в исходной газовоздушной смеси, равной 0,03-0,04 %об.

В указанных условиях наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолитов, при которых проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами, результаты которого зависят от природы и содержания катионов. В этом случае для ионообменных форм цеолита LSX, содержащих большее количество катионов, значения $a_0(CO_2)$ выше и составляют 22,0-29,0 мг/г в зависимости от природы катиона (максимальное значение у Li-формы). На Na-, K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах цеолита X значения $a_0(CO_2)$ в 1,3-1,4 раза ниже.

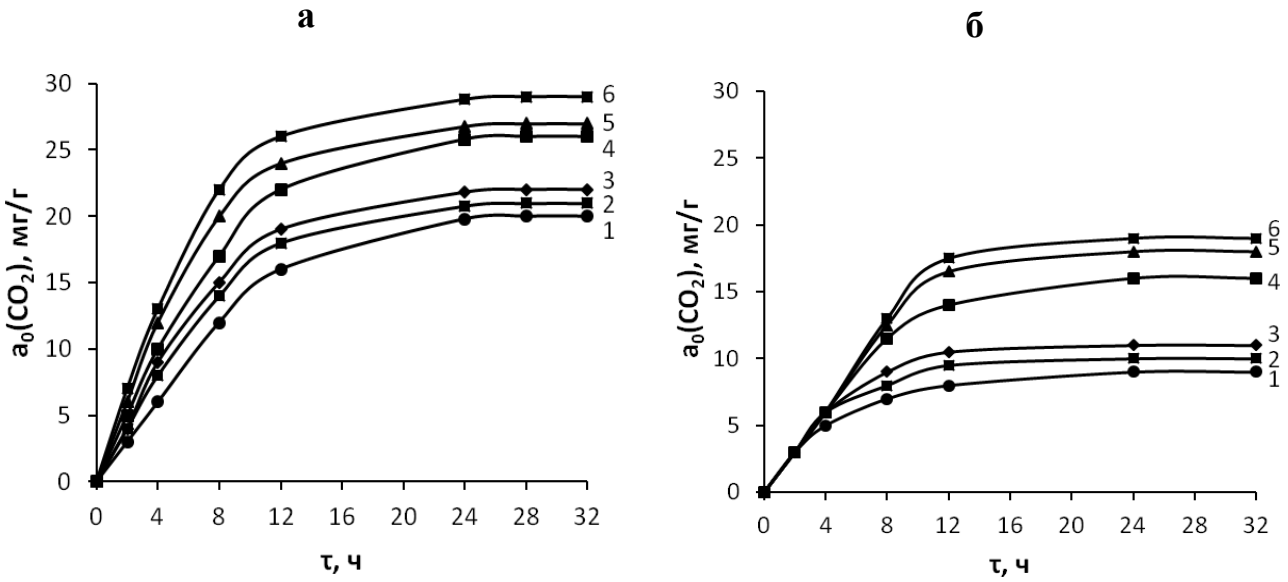


Рисунок 4.6 - Количество адсорбированного CO_2 внутрикристаллическим пространством образцов цеолитов LSX (а) и X (б) в зависимости от продолжительности адсорбции (25 °С, исходная концентрация CO_2 в газовоздушной смеси 0,03-0,04 %об.) [143]

а: (1) - $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-LSX; (2) - $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX; (3) - $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX; (4) - $Ca_{0,85}Na_{0,15}$-LSX; (5) - $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX; (6) - $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX

б: (1) - $Zn_{0,86}Na_{0,14}$-X; (2) - $Mg_{0,74}Na_{0,26}$-LSX; (3) - $K_{0,79}Na_{0,21}$-X; (4) - $Ca_{0,86}Na_{0,14}$-X; (5) - Na-X; (6) - $Li_{0,81}Na_{0,19}$-X

Таким образом, при объемном заполнении внутрикристаллического пространства парами воды и бензола большее содержание катионов в цеолите LSX, чем в цеолите X, не оказывает существенного влияния на значения $a_0(H_2O)$ и $a_0(C_6H_6)$. Замена в них катионов Na^+ на катионы Li^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} вызывает изменение значений указанных характеристик не более чем на 10-15 %отн. ($a_0(H_2O)$ от 260 до 310 мг/г, $a_0(C_6H_6)$ от 229 до 285 мг/г, соответственно).

Показано, что при объемном заполнении катионообменных форм цеолитов LSX и X значения $a_0(CO_2)$ составляют 110,0-153,0 мг/г и 189,0-211,0 мг/г соответственно. Меньшие значения $a_0(CO_2)$ по сравнению с $a_0(H_2O)$ и $a_0(C_6H_6)$ обусловлены особенностью адсорбции углекислого газа на цеолитах, которая

происходит в линейной ориентации за счет ион-дипольного взаимодействия между CO_2 и распределенных в пористой структуре обменных катионов.

При адсорбции CO_2 природа и содержание катионов оказывает существенное влияние на величину $a_0(CO_2)$, которая уменьшается в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма → Na-форма → Ca-форма → K-форма→ Mg-форма → Zn-форма.

Установлено, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 10% об.) наибольшие значения $a_0(CO_2)$ достигаются на ионообменных формах цеолита X, в котором содержится меньшее количество катионов по сравнению с цеолитом LSX.

Показано, что при малых степенях заполнения внутрикристаллического пространства цеолита (концентрация CO_2 0,03-0,04 %об.) проявляется специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами, результаты которого зависят от природы и содержания катионов. В этом случае для ионообменных форм цеолита LSX, содержащих большее количество катионов, значения $a_0(CO_2)$ выше и составляют 22,0-29,0 мг/г в зависимости от природы катиона (максимальное значение у Li-формы). На Na-, K-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формах цеолита X значения $a_0(CO_2)$ в 1,3-1,4 раза ниже.

4.3 Адсорбция N_2 и O_2

Как уже отмечалось, в последние годы для разделения воздуха с целью получения кислорода получили распространение адсорбенты на основе обменных форм низкомодульного (Si/Al=1,0) цеолита X (LSX), так как в нем сочетаются открытость пористой структуры, присущая цеолиту X и максимальное количество обменных катионов, характерное для цеолита A [154,155].

Адсорбции азота и кислорода на цеолитах LSX посвящено значительное количество публикаций [65,87-92,94,156]. При адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического

взаимодействия квадрупольных моментов азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита. Процесс адсорбционного обогащения воздуха кислородом на цеолитах основан на том, что молекулы азота, в отличие от молекул кислорода, содержат π-электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет $0{,}43 \cdot 10^{15}$ Кл·м, а для кислорода $0{,}14 \cdot 10^{15}$ Кл·м [26]. Благодаря большему квадрупольному моменту азот лучше, чем кислород, адсорбируется на катионах в микропористых кристаллах цеолитов.

Основными факторами, влияющими на активность цеолитов при адсорбции азота, являются, в первую очередь, количество катионов в цеолите и их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона $e=Z/r^2$, где Z и r - заряд и радиус катиона [157]. Наличие катионов в пористой структуре цеолитов обуславливает их адсорбционную селективность и активность. Химическая природа и содержание обменных катионов оказывают влияние на размеры входных окон полостей цеолитов, что приводит к проявлению молекулярной селективности [26]. При обмене катионов Na^+ на другие катионы возможно изменение положения последних и специфическое взаимодействие молекул азота с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема. Поэтому важно и актуально провести исследование эффективности адсорбции основных компонентов воздуха, азота и кислорода на цеолитах LSX с многозарядными катионами и катионами с малыми радиусами.

При адсорбции газов, даже при высоких давлениях, полости цеолитов далеки от предельного заполнения и химическое состояние поверхности играет главную роль в адсорбционных процессах.

На рисунке 4.7 представлена зависимость адсорбции азота от давления при 20 °С на обменных формах цеолита LSX.

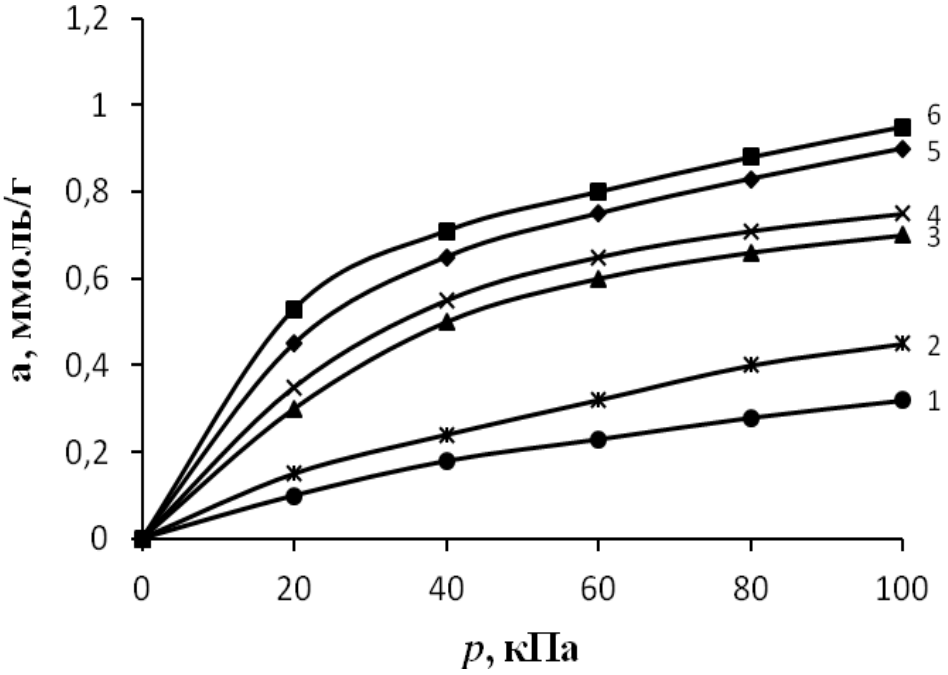


Рисунок 4.7 - Изотермы адсорбции N_2 при температуре 200 ºС на образцах цеолита LSX [158]: 1 - $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, 2 - $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, 3 - $Ca_{0,73}Na_{0,27}$-LSX, 4 - $Li_{0,75}Na_{0,25}$-LSX, 5 - $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX, 6 - $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX

Из представленных данных следует, что при давлении до 100 кПа и температуре 20 ^{0}C адсорбция азота для всех синтезированных катионообменных форм цеолита LSX не превышает 0,9 ммоль/г, а цеолиты $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX при 100 кПа обладают наибольшей адсорбционной активностью. В цеолите $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX повышенная адсорбционная активность обусловлена взаимодействием молекулы азота с катионом Li^+, имеющим малый радиус 0.060 нм [157], в цеолите $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX - повышенной энергией взаимодействия двухзарядного катиона Ca^{2+} с молекулой азота, имеющей значительный квадрупольный момент [159]. Сравнение изотерм адсорбции азота на синтезированных цеолитах LSX показывает, что наиболее близкими по адсорбционной активности образцами являются цеолиты $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX и $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX.

На рисунке 4.8 представлены изотермы адсорбции кислорода на синтезированных обменных формах цеолита LSX при 20 ^{0}C.

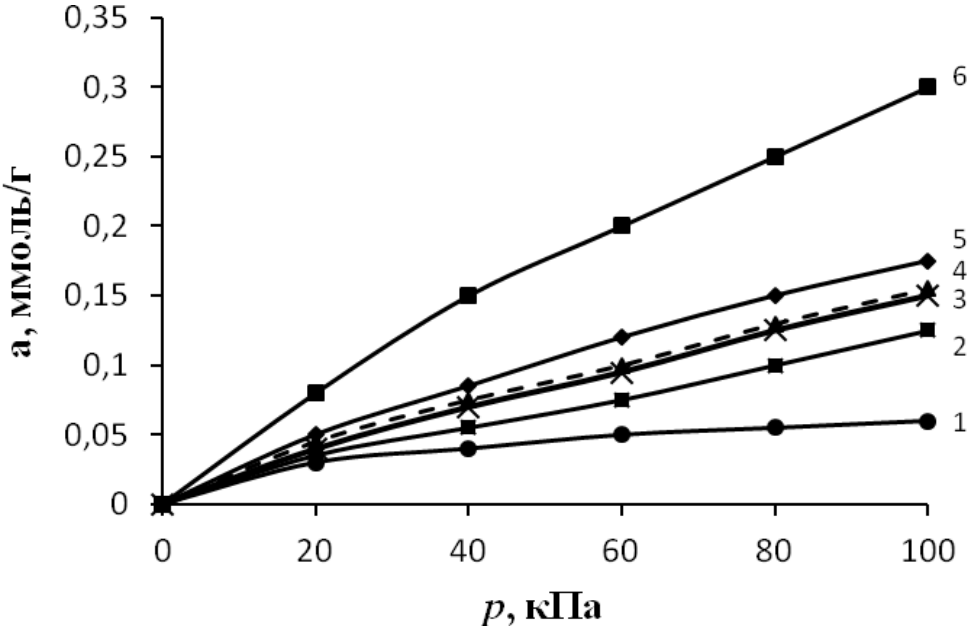


Рисунок 4.8 - Изотермы адсорбции O_2 при температуре 20 ^{0}C на образцах цеолита LSX [158]: 1 - $K_{0,79}Na_{0,21}$-LSX, 2 - $Na_{0,98}K_{0,02}$-LSX, 3 - $Li_{0,75}Na_{0,25}$-LSX, 4 - $Li_{0,83}Na_{0,17}$-LSX, 5 - $Ca_{0,73}Na_{0,27}$-LSX, 6 - $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX

Из приведенных данных видно, что при 20 ºС и давлении 100 кПа адсорбция кислорода для всех синтезированных цеолитов LSX в 2-5 раз меньше, чем адсорбция азота, поскольку его квадрупольный момент значительно меньше, и также, в среднем, заполнение не превосходит 1 молекулы на полость. Характерно, что цеолит $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX при 100 кПа обладает наибольшей адсорбционной активностью. В ряду синтезированных цеолитов LSX повышенная адсорбционная активность цеолита $Ca_{0,84}Na_{0,16}$-LSX по кислороду, вероятно, обусловлена повышенной энергией взаимодействия двухзарядного катиона Ca^{2+} с молекулой кислорода, имеющей небольшой квадрупольный момент [160].

Общее сравнение изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных цеолитах LSX показывает, что наиболее эффективным образцом по комплексу показателей является цеолит LSX в Li-форме со степенью обмена равной 0.83. Однако, в условиях повышенных давлений, более эффективным может быть цеолит LSX в Ca-форме со степенью обмена равной 0.84.

Заключение по главе 4

В данной главе представлены результаты исследования адсорбционных активностей по парам воды, бензола, гептана, углекислого газа, а также азота и кислорода синтезированных катионообменных форм цеолита LSX.

В ходе исследовательской работы было установлено, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита LSX парами воды и бензола замена смеси катионов Na^+ и K^+ на катионы Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} не оказывает существенного влияния на количество адсорбированных паров.

При адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация CO_2 ~ 0,03-0,04%об.) наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолита LSX и поляризующая способность катионов оказывает влияние на значения A_{CO2}, которые уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма → Na-форма → Ca-форма → K-форма→ Mg-форма → Zn-форма.

Из сравнения изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных катионообменных формах LSX следует, что наиболее эффективным образцом по комплексу показателей является цеолит LSX в Li – форме со степенью обмена, равной 0.83. Однако в условиях повышенных давлений, более эффективным может быть цеолит LSX в Ca – форме со степенью обмена, равной 0.84.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения диссертационной работы разработаны перспективные для практической реализации способы синтеза высокодисперсного цеолита LSX со степенью кристалличности не менее 95 % в NaK-, Li-, Na-, K-, Ca- и Mg-формах, установлены их физико-химические и адсорбционные свойства.

Замена катионов Na^+ и K^+ в цеолите LSX на катионы Li^+, Ca^+ и Mg^+ позволяет регулировать свойства цеолитов под конкретные задачи. Так, Li-форма оказалась особенно эффективной при разделении воздуха на азот и кислород, в то время как Ca-форма лучше работает при повышенном давлении. Также установлено, что Li-форма цеолита LSX, хотя и обладает высокой селективностью по отношению к азоту, имеет пониженную термическую устойчивость по сравнению с другими формами. Эти установленные факты важно учитывать при промышленном использовании материала, поскольку при нагревании происходит частичная аморфизация кристаллической решетки. Вместе с тем, Ca- и Mg-формы остаются стабильными даже при температурах свыше 600 °C, что делает их хорошими кандидатами для применения в жестких условиях эксплуатации.

Ещё одним важным достижением исследований стало изучение способности цеолита LSX адсорбировать CO_2. Показано, что синтезированные образцы цеолита LSX в Li-, Na-, K-, Ca- и Mg-формах более эффективны в адсорбции CO_2 из воздуха и разделении воздуха на азот и кислород, чем цеолит X.

Полученные в ходе исследования результаты не только расширяют знания о свойствах цеолита LSX, но и имеют важное практическое значение. Разработанные методы синтеза цеолита LSX и его катионообменных форм могут быть использованы в промышленности для создания новых, более эффективных адсорбентов, предназначенных для разделения воздуха на азот и кислород, а также для адсорбции CO_2 из воздуха.

ВЫВОДЫ

1. Разработан перспективный для практической реализации способ синтеза высокодисперсного (средний размер 1,9-2,0 мкм) цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности 98-100 %. Способ включает стадию приготовления и старения при 30 °С в течение не менее 48 ч щелочного силикаалюмогидрогеля следующего состава: $(5.0\text{-}5.5)Na_2O\cdot(1.6\text{-}1.65)K_2O\cdot Al_2O_3\cdot(2.0\text{-}2.2)SiO_2\cdot(120\text{-}130)H_2O$ и его последующую кристаллизацию при 70 и 98 °С в течение 3 и 2 часов соответственно.

2. Установлено, что для приготовления Li-, Na-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX с максимальным содержанием указанных катионов необходимо не менее трёх обменных обработок в водных растворах соответствующих хлоридов. При этом сохраняются высокие степени кристалличности и фазовая чистота.

3. Обнаружено, что указанные обменные формы цеолита LSX, за исключением Li-формы, устойчивы до 700 °С, выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки, которая приводит к уменьшению предельного адсорбционного объема.

4. Установлено, что при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита LSX парами воды и бензола замена смеси катионов Na^+ и K^+ на катионы Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} не оказывает существенного влияния на количество адсорбированных паров.

5. При адсорбции CO_2 из воздуха (концентрация CO_2 ~ 0,03-0,04 %об.) наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолита LSX и поляризующая способность катионов оказывает влияние на значения A_{CO2}, которые уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма → Na-форма → Ca-форма → K-форма→ Mg-форма → Zn-форма.

6. Из сравнения изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных катионообменных формах LSX следует, что наиболее эффективным образцом по комплексу показателей является цеолит LSX в Li – форме со степенью обмена, равной 0.83. Однако в условиях повышенных давлений, более эффективным может быть цеолит LSX в Ca-форме со степенью обмена, равной 0.84.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cejka, J. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications / J. Cejka, A. Corma, S. Zones. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. – 918 p. – ISBN: 978-3-527-63029-5.

2. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза / И. И. Иванова, Е. Е. Князева, А. А. Маерле [и др.] – DOI 10.7868/S0453881115030089 // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 556–568.

3. Ruthven, D. M. Pressure swing adsorption / D. M. Ruthven, S. Farooq, K. Knaebel. - N.Y.: VCH, 1994. – 423 p. – ISBN 978-0471188186.

4. Получение кислорода и азота адсорбционным разделением воздуха / В. Н. Глупанов, Ю. И. Шумяцкий, Ю. А. Серегин, С. А. Брехнер. – ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. – 44 с.

5. Мельгунов, М. С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция / М. С. Мельгунов. - М.: Калвис, 2009. – 112 с. – ISBN 978-5-89530-018-3.

6. Шумяцкий, Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы / Ю. И. Шумяцкий. - М.: КолоС, 2009. – 183 с. – ISBN 978-5-9532-0656-3.

7. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites / D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette [et al.] – DOI 10.1088/1468-6996/9/1/013007 // Science and Technology of Advanced Materials. – 2008. – V. 9. – № 013007. – P. 1–7.

8. Li, Y. Hydrogen storage in low silica type X zeolites / Y. Li, R. T. Yang. – DOI 10.1021/jp0634508 // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – № 34. – P. 17175–17181.

9. Kowsari, M. H. Understanding the dynamics, self-diffusion, and microscopic structure of hydrogen inside the nanoporous Li-LSX zeolite / M. H. Kowsari, S. Naderlou. – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.10.042 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 240. – P. 39–49.

10. Nakano, T. Insulating state of Na clusters and their metallic transition in low-silica X zeolite / T. Nakano, T. Mizukane, Y. Nozue. – DOI 10.1016/j.jpcs.2009.12.059 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2010. – V. 71. – P.650–653.

11. Hanh, D. T. Strong dependence of ferromagnetic propertieson Na concentration in Na–K alloy clusters incorporated in low-silica X zeolite / D. T. Hanh, T. Nakano, Y. Nozue. – DOI 10.1016/j.jpcs.2009.12.064 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2010. – V. 71. – P. 677–680.

12. Electrical resistivity and magnetic properties of Na-K alloy clusters in zeolite LSX / L. M. Kien, T. Goto, D. T. Hanh [et al.] – DOI 10.11316/jpsgaiyo.70.1.0_1929 // Proceedings of the Physical Society of Japan. – 2015. – V. 70.1. – P. 1929–1940.

13. Ferromagnetism of Na–K Alloy clusters incorporated in zeolite low-silica X / L. M. Kien, T. Goto, D. T. Hanh [et al.] – DOI 10.7566/JPSJ.84.064718 // Journal of the Physical Society of Japan. – 2015. – V. 84. – № 064718. – P. 1–9.

14. Electrochemical sensor based on low silica X zeolite modified carbon paste for carbaryl determination / F. E. Salih, B. Achiou, M. Ouammou [et al.] – DOI 10.1016/j.jare.2017.08.002 // Journal of Advanced Research. – 2017. – V. 8. – № 6. – P.669–676.

15. Gunter, H. K. Crystallization of low-silica faujasite (SiO_2/Al_2O_3~ 2.0) / H. K. Gunter. – DOI 10.1016/0144-2449(87)90014-5 // Zeolites. – 1987. – V. 7. – № 5. – P. 451–457.

16. Пат. 2357482 Франция, МПК C01B33/2846. Zeolite preparation process [Текст] // Kuhl G. H.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp.; заявл. 28.06.77; опубл. 03.02.78.: ил.

17. Пат. 1580928 Великобритания, МПК C10B 33/28. Manufacture of low silica faujasites [Текст] // Kuhl G. H.; заявитель и патентообладатель ExxonMobil Oil Corp. – N 27224/77; заявл. 29.06.77; опубл. 10.12.80, Бюл. N 1 (I ч). – 9 с.: ил.

18. Adsorption behavior of N_2, water, C_6 hydrocarbons, and bulkier benzene derivative (TMB) on Na–X zeolite and its K^+-, Rb^+-, and Cs^+-exchanged analogues / V. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar [et al.] – DOI 10.1006/jcis.2000.7330 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2001. – V. 235. – № 1. – P. 135–143.

19. Influence of the size of extraframework monovalent cations in X-type zeolite on their thermal behavior / V. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar [et al.] – DOI

10.1016/S0040-6031(01)00840-1 // Thermochimica Acta. – 2002. – V. 387. – № 2. – P. 121–130.

20. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites / V. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar [et al.] – DOI 10.1016/S0926-860X(02)00391-5 // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 239. – № 1–2. – P. 209–220.

21. Crystal structure of a hydrogen sulfide sorption complex of fully Ca^{2+}-exchanged zeolite X / S. B. Jang, M. S. Jeong, Y. W. Kim [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00043-2 // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – V. 23. – № 1–2. – P. 33–44.

22. Location and de-trapping energy of sodium ions in dehydrated X and Y faujasites determined by dielectric relaxation spectroscopy / A. Nicolas, S. Devautour-Vinot, G. Maurin [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2007.05.039 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 109. – № 1–3. – P. 413–419.

23. Multicomponent ion exchange isotherms in NaX zeolite / M. A. S. D. Barros, I. F. Araújo Jr, P. A. Arroyo [et al.] // Latin American Applied Reserch. – 2003. – V. 33. – P. 339–344.

24. Nitrogen adsorption properties of cubic and orthorhombic Li-exchanged low silica X / S. Yoshida, S. Hirano, A. Harada [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(01)00290-6 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – V. 46. – № 2–3. – P. 203–209.

25. Tontisirin, S. Highly crystalline LSX zeolite derived from biosilica for copper adsorption: the green synthesis for environmental treatment / S. Tontisirin. – DOI 10.1007/s10934-015-9912-1 // Journal of Porous Materials. – 2015. – V. 22. – P. 437–445.

26. Брек, Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, – 1976. – 781 с.

27. Жданов, С. П. Синтетические цеолиты / С. П. Жданов, С. С. Хвощев, Н. Н. Самулевич. – М.: Химия, – 1981. – 264 с.

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

29. Vaughan, D. E. W. The synthesis and manufacture of zeolites / D. E. W. Vaughan // Chemical engineering progress. – 1988. – V. 84. – № 2. – P. 25–31.

30. Пат. 4859217 США, МПК B01D 53/04. Process for separating nitrogen from mixtures thereof with less polar substances [Текст] // Chao C.C.; заявитель и патентообладатель UOP. – N 67,820; заявл. 30.06.87; опубл. 22.08.89, Бюл. N 1 (I ч). – 8 с. : ил.

31. Пат. 0818418 Европа, МПК C01B 39/22. Use of a reactor agitated by a screw-type system for the synthesis of faujasite lsx [Текст] // Masini J.-J., Plee D.; заявитель и патентообладатель CECA S.A. – N 97401546.3; заявл. 01.07.97; опубл. 07.06.00, Бюл. N 2000/23. – 7 с. : ил.

32. Пат. 0922673 Европа, МПК C01B 39/22. Low silica faujasite type zeolite and method for producing the same [Текст] // Funakoshi H., Shirakura Y.; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. – N 98309726.2; заявл. 26.11.98; опубл. 04.10.01, Бюл. N 2001/40. – 16 с. : ил.

33. Пат. 0960854 Европа, МПК C01B 39/22. Fine low silica faujasite type zeolite and process for its production [Текст] // Funakoshi H., Shirakura Y.; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. – N 99109308.9; заявл. 28.05.99; опубл. 01.12.99, Бюл. N 1999/48. – 11 с. : ил.

34. Пат. 5908823 США, МПК C11D 7/20. Microporous crystalline material, a process for its preparation and its use in detergent compositions [Текст] // Zatta A., Mattioli P. D., Rabaioli M. R. [et al.]; заявитель и патентообладатель Sasol Italy SpA. - N 08/882,997; заявл. 26.06.97; опубл. 01.06.99, Бюл. N 1 (I ч). – 7 с. : ил.

35. Пат. 5993773 США, МПК C01B 39/22. Low-silica faujasite type zeolite and method for producing the same [Текст] // Funakoshi H., Shirakura Y.; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. - N 09/198,601; заявл. 24.11.98; опубл. 30.11.99, Бюл. N 1 (I ч). – 12 с. : ил.

36. Пат. 5908823 США, МПК C11D 7/20. Microporous crystalline material, a process for its preparation and its use in detergent compositions [Текст] // Zatta A.,

Mattioli P. D., Rabaioli M. R. [et al.]; заявитель и патентообладатель Sasol Italy SpA. - N 08/882,997; заявл. 26.06.97; опубл. 01.06.99, Бюл. N 1 (I ч). – 7 с. : ил.

37. Пат. 5173462 США, МПК B01J 20/12. Industrial adsorbents based on low-silica x zeolites, for non-cryogenic separation of air gases, and their manufacture process [Текст] // Plee D.; заявитель и патентообладатель Ceca S.A. - N 791,680; заявл. 14.11.91; опубл. 22.12.92, Бюл. N 1 (I ч). – 6 с. : ил.

38. Пат. 6264881 США, МПК C04B 33/32. Method for obtaining LSX zeolite bodies [Текст] // Plee D.; заявитель и патентообладатель Ceca S.A. - N 09/269,078; заявл. 10.07.98; опубл. 24.07.01, Бюл. N 1 (I ч). – 4 с. : ил.

39. Пат. 7608134 США, МПК B01D 53/047, B01J 20/18, C01B 39/22. Decarbonating gas streams using zeolite adsorbents [Текст] // Plee D.; заявитель и патентообладатель Ceca S.A. - N 09/623,801; заявл. 04.03.99; опубл. 27.10.09, Бюл. N 1 (I ч). – 5 с. : ил.

40. Пат. 6171370 США, МПК B01D 53/047. Adsorbent for separating gases [Текст] // Hirano S., Kawamoto T., Nishimura T., Yoshimura K.; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. - N 09/260,479; заявл. 02.03.99; опубл. 09.01.01, Бюл. N 1 (I ч). – 12 с. : ил.

41. Пат. 6183539 США, МПК B01D 53/04. Molecular sieve adsorbent for gas purification and preparation thereof [Текст] // Rode E. J., Tsybulevskiy A. M.; заявитель и патентообладатель Zeochem LLC. - N 09/108,518; заявл. 01.07.98; опубл. 06.02.01, Бюл. N 1 (I ч). – 10 с. : ил.

42. Пат. 018094 Евразия, МПК C01B 39/22, B01J 20/18. Цеолит типа lsx с контролируемой гранулометрией [Текст] // Бувье Л., Николя С., Дюран Г-А.; заявитель и патентообладатель СЕКА С.А.. - N 201070774; заявл. 16.12.08; опубл. 30.05.13, Бюл. N 1 (I ч). – 9 с. : ил.

43. Пат. 2148014 Российская Федерация, МПК C01B 39/14, 39/20, 39/22, C11D 2/08. Микропористый кристаллический материал, способ его получения и применение его в СМС [Текст] // Цатта А., Маттиоли П. Д., Рабайоли М. Р. [и др.]; заявитель и патентообладатель Кондеа Аугуста С.п.А. - N 97111182/12; заявл. 26.06.97; опубл. 27.04.00, Бюл. N 1 (I ч). – 11 с. : ил.

44. 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. – DOI 10.1016/0144-2449(94)00006-E // Zeolites. –1995. – V. 15. – № 3. – P. 243–246.

45. Basaldella, E. I. Effect of pellet pore size and synthesis conditions in the in situ synthesis of low-silica X zeolite / E. I. Basaldella, A. Kikot, and J. C. Tara. – DOI 10.1021/ie00048a009 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1995. – V. 34. – № 9. – P. 2990–2992.

46. Akolekar, D. The transformation of kaolin to low-silica X zeolite / D. Akolekar, A. Chaffee, R. F. Howe. – DOI 10.1016/S0144-2449(97)00132-2 // Zeolites. – 1997. – V. 19. – № 5–6. – P. 359–365.

47. Decomposition of the potassic rocks by sub‐molten salt method and synthesis of low silica X zeolite / Q. Miao, B. Zhao, S. Liu [et al.] – DOI 10.1002/apj.1980 // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. – 2016. – V. 11. – № 4. – P. 558–566.

48. Khemthong, P. Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica / P. Khemthong, S. Prayoonpokarach and J. Wittayakun // Suranaree J. Sci. Technol. – 2007. – V. 14. – № 4. – P.367–379.

49. Synthesis of LSX zeolite by microwave heating / M. D. Romero, J. M. Go´mez, G. Ovejero [et al.] – DOI 10.1016/j.materresbull.2003.10.018 // Materials Research Bulletin. – 2004. – V. 39. – № 3. – P. 389–400.

50. Location of alkali ions and their relevance to crystallization of low silica X zeolite / M. Iwama, Y. Suzuki, J. Plevert [et al.] – DOI 10.1021/cg100289p // Crystal Growth & Design. – 2010. – V. 10. – № 8. – P. 3471–3479.

51. Zhang, L. An investigation into the crystallization of low-silica X zeolite / L. Zhang, Y. Huang. – DOI 10.1007/s10934-015-9957-1 // Journal of Porous Materials. – 2015. – V. 22. – № 4. – P. 843–850.

52. Tontisirin, S. Synthesis and characterization of co-crystalline zeolite composite of LSX/A / S. Tontisirin. – DOI 10.1016/j.micromeso.2016.09.051 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 239. – P. 123–129.

53. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии: учебное пособие для студентов химических, биологических и химико-технологических специальностей вузов / А. В. Киселев. – М.: Высш. школа, 1986. – 360 с.

54. Khaleghian-Moghadam, R. A study on the thermal behavior of low silica X-type zeolite ion-exchanged with alkaline earth cations / R. Khaleghian-Moghadam, F. Seyedeyn-Azad. – DOI 10.1016/j.micromeso.2008.11.027 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2009. – V. 120. – № 3. – P. 285–293.

55. Adsorption and textural properties of LSX zeolite at the initial stages of destruction / A. A. Leonova, A. B. Ayupov, V. B. Fenelonov [et al.] – DOI 10.1134/S2070205117060168 // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – V. 53. – № 6. – P. 989–994.

56. Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by ^{1}H, ^{6}Li and $^{7}LiNMR$ spectroscopy and diffusometry / D. Freude, S. Beckert, F. Stallmach [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2013.01.011 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – V. 172. – P. 174–181.

57. Size effects of extraframework monovalent cations on the thermal stability and nitrogen adsorption of LSX zeolite / M. Fan, J. Sun, S. Bai [et al.] – DOI 10.1016/j.micromeso.2014.09.011 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – V. 202. – P. 44–49.

58. Structure of dehydrated zeolite LiLSX by neutron diffraction: evidence for a low-temperature orthorhombic faujasite / J. Plevert, F. Di Renzo, F. Fajula [et al.] – DOI 10.1021/jp9714330 // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – № 49. – P. 10340–10346.

59. Accessibility of cation site in zeolites by Li MAS NMR spectroscopy using paramagnetic O_2 as a chemical shift agent. The example of zeolite Li-LSX / J. Plevert, L. C. de Menorval, F. Di Renzo [et al.] – DOI 10.1021/jp9802937 // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – № 18. – P. 3412–3416.

60. Heats of adsorption on mixed-cation LiNa-LSX: Estimating SIII site occupancy by Li / X. Yang, F. E. Epiepang, Y. Liu [et al.] – DOI

10.1016/j.ces.2017.12.039 // Chemical Engineering Science. – 2018. – V. 178. – P. 194–198.

61. Silver ion-exchanged zeolites Y, X, and low-silica X: Observations of thermally induced cation/clustermigration and the resulting effects on the equilibrium adsorption of nitrogen / N. D. Hutson, B. A. Reisner, R. T. Yang [et al.] – DOI 10.1021/cm000294n // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – № 10. – P. 3020-3031.

62. A comparative study of the thermal transformations of Ba-exchanged zeolites A, X and LSX / S. Esposito, C. Ferone, M. Pansini [et al.] – DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.09.017 // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – V. 24. – № 9. – P. 2689–2697.

63. Sr-LSX zeolite for air separation / X. Yang, F. E. Epiepang, J. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.cej.2019.01.066 // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 362. – P. 482–486.

64. Influence of Ca^{2+} or Na^{+} extraframework cations on the thermal dehydration and related kinetic performance of LSX zeolite / H. Panezai, M. Fan, J. Sun [et al.] – DOI 10.1016/j.jpcs.2016.07.025 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2016. – V. 99. – P. 1–10.

65. Hutson, N. D. Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li,Ag–X-zeolite / N. D. Hutson and R. T. Yang. – DOI 10.1002/aic.690461121 // AIChE Journal. – 2000. – V. 46. – № 11. – P. 2305–2317.

66. Characterization of lithium sites in dehydrated LiCaNaK-LSX by ^{7}Li MAS NMR spectroscopy / H. Oka, S. Kasahara, T. Okada [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(01)00458-9 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2002. – V. 51. – № 1. – P. 1–5.

67. Mixed‐cation LiCa‐LSX zeolite with minimum lithium for air separation / F. E. Epiepang, X. Yang, J. Li [et al.] – DOI 10.1002/aic.16032 // American Institute of Chemical Engineers AIChE J. – 2018. – V. 64. – P. 406–415.

68. Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver / F. E. Epiepang, X. Yang, J. Li [et al.] – DOI 10.1016/j.ces.2018.12.048 // Chemical Engineering Science. – 2019. – V. 198. – P. 43–51.

69. Location of silver clusters confined in FAU skeleton of dehydrated bi-metallic Ag_xM_{96-x}-LSX ($M = Na^+, Li^+$) zeolite and resultant influences on N_2 and O_2 adsorption / H. Panezai, J. H. Sun, X. Q. Jin [et al.] – DOI 10.1016/j.seppur.2018.01.027 // Separation and Purification Technology. – 2018. – V. 197. – P. 418–431.

70. Adsorption kinetics of CO_2, O_2, N_2, and CH_4 in cation-exchanged clinoptilolite / G. Aguilar-Armenta, G. Hernandez-Ramirez, E. Flores-Loyola [et al.] – DOI 10.1021/jp9934331 // Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – P. 1313–1319.

71. Шумяцкий, Ю. И. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями / Ю. И. Шумяцкий, Ю. М. Афанасьев. – М.: Высш. шк., 1998. – 78 с. – ISBN 5-06-003470-4.

72. Choudary, N. V. Sorption of nitrogen, oxygen and argon in mordenite type zeolites / N. V. Choudary, R. V. Jasra, S. G. T. Bhat // Indian Journal of Chemistry Section A. - 1999. – V. 38. - P. 34–39.

73. Алёхина, М. Б. Цеолиты для адсорбционных генераторов кислорода / М. Б. Алёхина, Т. В. Конькова // Вестник ВГУ. – 2011. – № 2. – С. 67–74.

74. Акулов, А. К. Особенности процессов в установках адсорбционного разделения воздуха / А. К. Акулов // Технические газы. – 2006. – № 6. – С. 39–42.

75. Air separation by pressure swing adsorption using superior adsorbents / N. D. Hutson, S. C. Zajic, S. U. Rege, R. T. Yang // Report FG--26-98FT40115-02 – 2001. – V. 34. – № 1. – 191 p.

76. Study of zeolite molecular sieves for production of oxygen by using pressure swing adsorption / S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka [et al.] – DOI 10.1023/A:1026402425399 // Adsorption. – 1999. – V. 5. – №1. – P. 57–61.

77. Yoshida, S. Zeolites for oxygen production by using pressure swing adsorbrion. Gas adsorption and structure / S. Yoshida, S. Hirano, Y. Shirakura // Tosoh kenkyu hokoku=J. Tosoh Res. – 1999. – V. 43. – P. 51–58.

78. Baksh, M. S. A. Lithium type X zeolite as a superior sorbent for air separation / M. S. A. Baksh, E. S. Kikkinides and R. T. Yang. – DOI 10.1080/01496399208018880 // Separation Science and Technology. – 1992. – V. 27. – № 3. – P. 277–294.

79. Пат. 5258058 США, МПК B01D 53/04. Nitrogen adsorption with a divalent cation exchanged lithium X-zeolite [Текст] // Coe C. G., Kirner J. F., Pierantozzi R., White T. R.; заявитель и патентообладатель Air Products and Chemicals Inc – N 956,707; заявл. 05.10.92; опубл. 02.11.93, Бюл. N 1 (I ч). – 8 с. : ил.

80. Пат. 5464467 США, МПК B01D 53/047. Adsorptive separation of nitrogen from other gases [Текст] // Fitch F. R., Bulow M., Ojo A. F.; заявитель и патентообладатель Messer LLC – N 287,324; заявл. 08.08.94; опубл. 07.11.95, Бюл. N 1 (I ч). – 9 с. : ил.

81. Solid-state nuclear magnetic resonance investigation of cation siting in LiNaLSX zeolites / M. Feuerstein, G. Engelhardt, P. L. McDaniel [et al.] – DOI 10.1016/S1387-1811(98)00211-X // Microporous and Mesoporous Materials. – 1998. – V. 26. – № 1–3. – P. 27–35.

82. Пат. 5868818 США, МПК B01D 53/047. Adsorbent for air separation, production method thereof, and air-separation method using it [Текст] // Ogawa N., Hirano S., Itabashi K.; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. - N 864,987; заявл. 29.05.97; опубл. 09.02.99, Бюл. N 1 (I ч). – 20 с. : ил.

83. Пат. 6780806 США, МПК B01J 29/06. Lithium-based Zeolites Containing Silver and Copper and Use Thereof for Selective Adsorption [Текст] // Yang R. T., Hutson N. D.; заявитель и патентообладатель University of Michigan Medical School. - N 09/869,623; заявл. 13.12.99; опубл. 24.08.04, Бюл. N 1 (I ч). – 21 с. : ил.

84. Choudary, N. V. Adsorption of a nitrogen-oxygen mixture in NaCaA zeolites by elution chomatography / N. V. Choudary, R. V. Jasra, G. T. Bhat. – DOI 10.1021/ie00015a018 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1993. – V. 32. – № 3. – P. 548-552.

85. Adsorption of nitrogen, oxygen and argon on Na-CeX zeolites / A. Jayaraman, R. T. Yang, S. - H. Cho [et al.] – DOI 10.1023/A:1021529328878 // Adsorption. – 2002. – V. 8. – P. 271-278.

86. Sebastian, J. Anomalous adsorption of nitrogen and argon in silver exchanged zeolite A / J. Sebastian, R. V. Jastra. – DOI 10.1039/B209929B // The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun. – 2003. – № 2. – P. 268-269.

87. Zeolites containing mixed cations for air separation by weak chemisorption-assisted adsorption / R. T. Yang, Y. D. Chen, J. D. Peck [et al.] – DOI 10.1021/ie950783a // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1996. – V. 35. – № 9. – P. 3093-3099.

88. Пат. 5268023 США, МПК B01D 53/04. Nitrogen adsorption with highly lithium-exchanged X-zeolites with low silicon/aluminum ratio [Текст] // Kirner J. F.; заявитель и патентообладатель Air Products and Chemicals Inc. - N 957,532; заявл. 05.10.92; опубл. 07.12.93, Бюл. N 1 (I ч). – 8 с. : ил.

89. Пат. 5174979 США, МПК C01B 33/34. Mixed ion-exchanged zeolites and processes for the use thereof in gas separation [Текст] // Chao C. C., Sherman J. D., Mullhaupt J. T., Bolinger C. M.; заявитель и патентообладатель Honeywell UOP LLC. - N 418,428; заявл. 06.10.89; опубл. 29.12.92, Бюл. N 1 (I ч). – 18 с. : ил.

90. Coe, C. G. Structural Effects of the Adsorptive Properties of Molecular Sieves for Air Separation / C. G. Coe. – DOI 10.1007/0-306-47066-7_14 // Access in Nanoporous Materials. - N.Y.: Plenum Press, 1995. – P. 213-229. – ISBN 978-0-306-45218-5.

91. Modeling of N_2 and Q_2 adsorption in zeolites / I. Papai, A. Goursot, F. Fajula [et al.] – DOI 10.1021/j100034a035 // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99. – № 34. – P. 12925-12932.

92. Rege, U. S. Limits for air separation by adsorption with LiX zeolite / U. S. Rege, R. T. Yang. – DOI 10.1021/ie9705214 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1997. – V. 36. – № 12. – P. 5358-5365.

93. Kazansky, V. B. Drift spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites / V. B. Kazansky. – DOI 10.1016/S1381-1169(98)00252-0 // Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical. – 1999. – V. 141. – № 1-3. – P.83-94.

94. Kazansky, V. B. Specific sorption sites for nitrogen in zeolites NaLSX and LiLSX / V. B. Kazansky, M. Bulow, E. Tichomirova. – DOI 10.1023/A:1013121800754 // Adsorption. – 2001. – № 7. – P. 291-299.

95. Алехина, М. Б. Свойства и особенности поведения микропористых адсорбентов (цеолитов и активных углей) предназначенных для новых процессов

очистки и разделения газов: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ»: диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук: / Алехина Марина Борисовна; Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2006. – 310 с.

96. Preparation and characterization of LiCL-occluded LiLSX zeolite / S. Yoshida, A. Harada, K. Kamioka [et al.] – DOI 10.1246/bcsj.77.387 // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2004. – V. 77. – № 2. – P. 387-391.

97. Wu, C.W. Equilibrium isotherm and mass transfer coefficient for adsorption of pure argon on small particles of pelletized lithium-exchanged low silica X zeolite / C. W. Wu, M. V. Kothare, S. Sircar. – DOI 10.1021/ie504633s // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2015. – V. 54. – № 8. – P. 2385-2390.

98. Oka, N. Mechanism of oxygen adsorption on partially K exchanged NaA type zeolite / N. Oka, J. Izumi, M. Suzuzki. – DOI 10.1023/A:1008917502054 // Adsorption. – 2000. – V. 6. – № 2. – P. 149-158.

99. Алехина, М. Б. Дегидратация цеолитов и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода / М. Б. Алехина // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: Материалы X Всероссийского симпозиума. – Москва, 2005. – С. 101.

100. Алехина, М. Б. Влияние содержания остаточной воды в дегидратированных цеолитах на адсорбцию азота и кислорода / М. Б. Алехина, Ю. И. Шумяцкий // Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах: Материалы 8-ого Всероссийского симпозиума. – Москва, 2003. – С. 73.

101. Tyagi, B. Separation of oxygen and nitrogen from air by molecular sieve adsorbents / B. Tyagi, C. D. Chuclasama, R. V. Jasra // Journal of Indian Chemical Society – 2001. – V. 78. – P. 551-563.

102. Алехина, М. Б. Ионообменные формы цеолита типа X для процессов безнагревного разделения воздуха с получением кислорода / М. Б. Алехина // Химическая промышленность сегодня. – 2005. – № 7. – С. 9-14.

103. Алехина, М. Б. Цеолитная вода и ее влияние на адсорбцию азота и кислорода цеолитами типа NaX / М. Б. Алехина, Г. М. Семенов // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 2. – С. 12-17.

104. Оптимизация процесса активации цеолитов типа X для адсорбционного разделения воздуха / М. Б. Алехина, А. О. Байкова, С. Л. Ахназарова, Т. В. Конькова // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 5. – С. 29-37.

105. Иванова, Е. Н. Адсорбенты для получения кислорода методом короткоцикловой безнагревной адсорбции: специальность 05.17.01 «Технология неорганических веществ» диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Иванова Екатерина Николаевна; РХТУ им. Д.И.Менделеева. – Москва, 2017. – 177 с.

106. Removal of O_2 from C_2H_4/O_2 mixture by adsorption / X. Zhang, Z. Bao, D. Yin, J. Wang // Petrochemical Technology. – 1998. – V. 27. – № 1. – P. 8-12.

107. Махмудов, Х. С. Декарбонизация газов синтетическими цеолитами / Х. С. Махмудов, С. А. Ануров // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – № 9. – С. 94-96.

108. CO_2 dynamic adsorption/desorption on zeolite 5A studied by ^{13}C magnetic resonance imaging / Y. Cheng, Q. Huang, M. Eic, B. J. Balcom. – DOI 10.1021/la047302p // Langmuir. – 2005. – V. 21. – № 10. – P. 4376-4381.

109. Rao, A. B. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control / A. B. Rao, E. S. Rubin. – DOI 10.1021/es0158861 // Environmental Science & Technology. – 2002. – V. 36. – № 20. – P. 4467-4475.

110. Adsorption equilibria of CO_2 on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite / J.-S. Lee, J.-H. Kim, J.-T. Kim [et al.] – DOI 10.1021/je020050e // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2002. – V. 47. – № 5. – P. 1237-1242.

111. Ko, D. Optimization of a pressure-swing adsorption process using zeolite 13X for CO_2 sequestration / D. Ko, R. Siriwardane, L. T. Biegler. – DOI 10.1021/ie0204540 // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – V. 42. – № 2. – P. 339-348.

112. Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 2. O_2, N_2, Ar, CO_2, CH_4, C_2H_6, and SF_6 on NaX, H-ZSM-5, and Na-ZSM-5 Zeolites / J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar [et al.] – DOI 10.1021/la960496r // Langmuir. – 1996. – V. 12. – № 24. – P. 5896-5904.

113. Khelifa, A. Adsorption of carbon dioxide by X zeolites exchanged with Ni^{2+} and Cr^{3+}: isotherms and isosteric heat / A. Khelifa, L. Benchehida, Z. Derriche. – DOI 10.1016/j.jcis.2004.05.033 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 278. - № 1. – P. 9-17.

114. Pakseresht, S. Equilibrium isotherms for CO, CO_2, CH_4 and C_2H_4 on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus / S. Pakseresht, M. Kazemeini, M. M. Akbarnejad. – DOI 10.1016/S1383-5866(02)00012-6 // Separation and Purification Technology. – 2002. – V. 28. – № 1. – P. 53-60.

115. Adsorption characteristics of ion-exchanged ZSM-5 zeolites for CO_2/N_2 mixtures / M. Katoh, T. Yoshikawa, T. Tomonari [et al.] – DOI 10.1006/jcis.2000.6795 // Journal of Colloid and Interface Science. – 2000. – V. 226. – № 1. – P. 145-150.

116. Novel polyethylenimine-modified mesoporous molecular sieve of MCM-41 type as high-capacity adsorbent for CO_2 capture / X. Xu, C. Song, J. M. Andresen [et al.] – DOI 10.1021/ef020058u // Energy Fuels. – 2002. – V. 16. – № 6. – P.1463-1469.

117. Bülow, M. Sorption thermodynamics of carbon dioxide on faujasite-type zeolites NaX and NaLSX. - A comparative isosteric study / M. Bülow and D. Shen. - The BOC Group Technical Center Murray Hill.: N.J., 1997. – 32 p.

118. Montzka, S. A. Non-CO_2 greenhouse gases and climate changes / S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky, J. H. Butler. – DOI 10.1038/nature10322 // Nature. – 2011. – V. 476. – P. 43-50.

119. Low-pressure performance evaluation of CO_2, H_2O and CH_4 on Li-LSX as a superior adsorbent for air prepurification / F. E. Epiepang, J. Li, Y. Liu, R. T. Yang. – DOI 10.1016/j.ces.2016.03.022 // Chemical Engineering Science. – 2016. – V. 147. – P. 100-108.

120. Pilot plants studies of the CO_2 capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of regina CO_2 capture technology

development plant and the boundary dam CO_2 capture demonstration plant / R. Idem, M. Wilson, P. Tontiwachwuthikul [et al.] – DOI 10.1021/ie050569e // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – P. 2414-2420.

121. Walton, K. S. CO_2 adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal ion exchange / K. S. Walton, M. B. Abney, M. D. LeVan. – DOI 10.1016/j.micromeso.2005.11.023 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2006. – V. 91. – № 1–3. – P. 78-84.

122. Leonova, A. A. Alteration of adsorption selectivity of LSX zeolite in Li^+ and H^+ forms towards CO_2 and N_2O / A. A. Leonova, M. S. Mel'gunov. – DOI 10.1515/cse-2017-0006 // Catalysis for Sustainable Energy. – 2017. – № 4. – P. 31–35.

123. Обменные формы гранулированных цеолитов А и Х без связующих веществ. Синтез и свойства / И. Н. Павлова, Р. С. Илибаев, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов. – DOI 10.7868/S0028242113020068 // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 118-125.

124. Hasegawa, K. Role of cation in target adsorption of carbon dioxide from CO_2-CH_4 mixture by low silica X zeolites / K. Hasegawa and A. Matsumoto. – DOI 10.1063/1.4993321 // AIP Conference Proceedings. – 2017. – 1865. – 020002.

125. Kodasma, R. Li-LSX-zeolite evaluation for post-combustion CO_2 capture / R. Kodasma, J. Fermoso, A. Sanna. – DOI 10.1016/j.cej.2018.10.063 // Chemical Engineering Journal. – 2019. – V. 358. – P. 1351-1362.

126. Brandani, F. The effect of water on the adsorption of CO_2 and C_3H_8 on type X zeolites / F. Brandani and D. M. Ruthven. – DOI 10.1021/ie040183o // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2004. – V. 43. – № 26. – P. 8339-8344.

127. Шарло, Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. – М.: Химия, 1965. − 976 с.

128. Gregg, S. J. Adsorption, Surface Area, and Porosity / S. J. Gregg, K. S. Sing. – London: Academic Press, 1995. – 304 p.

129. Комплект государственных стандартных образцов для измерения удельной поверхности катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых

тел / В. Б. Фенелонов, Л. Г. Оккель, Н. С. Слюдкина, Т. М. Малыгина // Приборы и техника эксперимента. – 1997. – № 4. – С. 133 – 136

130. Investigation of reference catalysts in Boreskov Institute of Catalysis: Texture of reference platinum catalysts / V. A. Drozdov, V. B. Fenelonov, L. G. Okkel [et al.] – DOI 10.1016/S0926-860X(98)00063-5 // Applied Catalysis A: General. – 1998. – V. 172. – P. 7–13.

131. Кельцев, Н. В. Основы адсорбционной техники / Н. В. Кельцев – М.: Химия, 1984. – 592 с.

132. Термическая активация цеолитов типа X в присутствии диоксида углерода / Е. Н. Иванова, А. А. Аверин, М. Б. Алехина [и др.] – DOI 10.7868/S0044185616020121 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52. – № 2. – С. 185-190.

133. Бурдун, Г. Д. Основы метрологии / Г. Д. Бурдун, Б. Н. Марков М.: Изд-во стандартов, 1972. – 318 с.

134. Исследование термической стабильности NaK– и Na– форм цеолита LSX / Г. Ф. Гариева, И. Н. Павлова, О. С. Травкина, И. Е. Алехина // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19. – № 1. – С. 40-44.

135. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li - форм цеолита LSX / И. Н. Павлова, Г. Ф. Гариева, О. С. Травкина [и др.] – DOI 10.7868/S0044185615050198// Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51. – №5. – С. 767-772.

136. Пат. 6036939 США, МПК C01B 39/22. Heat-resistant low-silica zeolite, and process for production and application thereof [Текст] // Funakoshi H., Shirakura Y., Yatsunami S. [et al.]; заявитель и патентообладатель Tosoh Corp. – N 08/919,163; заявл. 28.08.97; опубл. 14.03.00, Бюл. N 1 (I ч). – 10 с. : ил.

137. On the kinetics of crystallization of silicalite I / N. N. Feoktistova, S. P. Zhdanov, W. Lutz, M. Bulow. – DOI 10.1016/0144-2449(89)90063-8 // Zeolites. – 1989. – V. 9. – P. 136-139.

138. Crystallization kinetics of zeolite ZSM-5 / S. Mintova, V. Valtchev, E. Vultcheva, S. Veleva. – DOI 10.1016/0144-2449(92)90086-5 // Zeolites. – 1992. – V. 12. – P. 210-215.

139. Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature / S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein. – DOI 10.1126/science.283.5404.958 // Science. – 1999. – V. 283. – P. 958-960.

140. Coarsening and spinodal decomposition of zeolite linde type A precursor gels aged at low temperatures / A. Khosravi, J. A. King, A. Maltagliati [et al.] – DOI 10.1021/acs.cgd.6b00133 // Cryst. Growth Des. – 2016. – Т. 16. – № 6. – С. 3224-3230.

141. Pavlova, I. N. The influence of hydrogel aging conditions on the crystal size and morphology of LSX zeolite in the NaK-form / I. N. Pavlova, O. S. Travkina, G. F. Garieva. – DOI 10.1134/S0965544120080101 // Petroleum Chemistry. – 2020. – Т. 60. – № 8. – С. 903– 908.

142. Ginter, D. M. M. The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica / D.M.M. Ginter, A. T. Bell, C. J. Radke. – DOI 10.1016/0144-2449(92)90126-A // Zeolites. – 1992. – V.12. – P. 742-749.

143. Activity of Various Cation-Exchange Forms of LSX and X Zeolites in CO_2 Adsorption / I. N. Pavlova, O. S. Travkina, G. F. Garieva, B. I. Kutepov. – DOI 10.1134/S0965544121080065 // Petroleum Chemistry. – 2021. – Т. 61. – № 8. – С.925-931.

144. Синтез и физико-химические свойства NaK–, K–, Na– и Li – форм цеолита LSX / И. Н. Павлова, О. С. Травкина, Г. Ф. Гариева [и др.] // Химическая технология. – 2015. – № 11. – С. 648– 657.

145. Исследование термической стабильности Ca-, Mg- И Zn-форм цеолита типа LSX / И. Н. Павлова, Б. И. Кутепов, Г. Ф. Гариева [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т. 21. – № 4. – С. 918– 921.

146. Влияние замены катионов Na^+ на Ca^{2+}, Mg^{2+} и Zn^{2+} на адсорбционные характеристики цеолита LSX / А. Х. Ишкильдина, И. Н. Павлова, Г. Ф. Гариева [и др.] – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.15 // Вестник Башкирского университета. – 2021. – С. 360-365.

147. Влияние введения катионов лития на термическую стабильность кристаллической структуры низкомодульного цеолита LSX / M. H. Fan, S. Y. Bai, B. Ren, J. H. Sun // 17-я международная цеолитная конференция: Тезисы докладов, Москва, 2013. – С. 177.

148. Montanari, T. On the mechanism of adsorption and separation of CO_2 on LTA zeolites: An IR investigation / T. Montanari, G. Busca. – DOI 10.1016/j.vibspec.2007.09.001 // Vib. Spectrosc. – 2008. – V. 46. – P. 45–51.

149. Baciocchi, R. Process design and energy requirements for the capture of carbon dioxide from air / R. Baciocchi, G. Storti, M. Mazzotti. – DOI 10.1016/j.cep.2006.03.015 // Chemical Engineering and Processing. – 2006. – V. 45. – P. 1047-1058.

150. Air as the renewable carbon source of the future: an overview of CO_2 capture from the atmosphere / A. Goeppert, M. Czaun, G. K. Prahash, G. A. Olah. – DOI 10.1039/C2EE21586A // Energy Environ. Sci. – 2012. – № 5. – P. 7833-7853.

151. Cheng, H. Removal of CO_2 from indoor air by alkanolamine in a rotating packed bed / H. Cheng, C. Tan. – DOI 10.1016/j.seppur.2011.09.004 // Separation and Purification Technology. – 2011. – № 82. – P. 156-166.

152. Keith, D. W. Why Capture CO_2 from the Atmosphere? / D. W. Keith. – DOI 10.1126/science.1175680 // Science. – 2009. – V. 325. – P. 1654-1655.

153. Surface probing of synthetic faujasites by adsorption of carbon dioxide. Part 1.—Infra-red study of carbon dioxide adsorbed on Na-Ca-Y and Na-Mg-Y zeolites / P. A. Jacobs, F. H. Van Cauwelaert, E. F. Vansant, J. B. Uytterhoeven. – DOI 10.1039/F19736901056 // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. – 1973. – V. 69. – P. 1056-1068.

154. Bülow, M. Sorption kinetics of atmospheric gases on Li,RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes / M. Bülow, D. Shen. – DOI 10.1016/j.micromeso.2007.05.014 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V. 105. – № 1-2. – P. 163-169.

155. Kulprathipanja, S. Zeolites in industrial separation and catalysis / S. Kulprathipanja. - Weinheim : Wiley-VCH, 2010. – 618 p. – ISBN 978-3-527-32505-4.

156. Panezai, H. Kinetic evaluation of dehydration in $M_xNa_{96-x}LSX$ ($M= Li^+$, Ca^{2+} and Ag^+) zeolites and resulting effects on selective adsorption of N_2 and O_2 / H. Panezai, J. Sun, R. Ullah. – DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110233 // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – V. 301. – P. 210-233.

157. Полинг, Л. Природа химической связи / Пер. с англ. под ред. Сыркина А.К. - М.: Госхимиздат, 1947. – 438 с.

158. Adsorption of the Main Components of Air N_2 and O_2 on Cation-Exchange Forms of LSX Zeolite / I. N. Pavlova, G. F. Garieva, B. I. Kutepov [et al.] – DOI 10.1134/S2070205122020137 // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2022. – V. 58. – № 2. – C. 269-274.

159. Kington, J. L. Heats of sorption of gases in chabazite, energetic heterogeneity and the role of quadrupoles in sorption / K. J. Lington, A. C. Maclead. – DOI 10.1039/TF9595501799 // Trans. Faraday Soc. – 1959. – V. 55. – № 10. – P. 1799-1814.

160. Пат. 2732199 Российская Федерация, МПК G01N 7/04, G01N 5/02. Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации [Текст] // Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М. [и др.] заявитель и патентообладатель ИФХЭ РАН. - N 2019143065; заявл. 23.12.19; опубл. 14.09.20, Бюл. N 26 (I ч.). - 16 с. : ил.