

На правах рукописи



ГАРИЕВА ГУЛЬНАЗ ФАНИЛОВНА

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2025

Работа выполнена в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа - обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ИНК УФИЦ РАН) и научно-техническом центре ООО «Стерлитамакский завод катализаторов» (СЗК)

Научный руководитель: **Травкина Ольга Сергеевна**
доктор химических наук, доцент, старший научный сотрудник ИНК УФИЦ РАН

Официальные оппоненты: **Алехина Марина Борисовна**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Аллаярова Дарья Александровна
кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической химии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (г. Гатчина)

Защита диссертационной работы состоится «19» ноября 2025 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 69 (УФИХ УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@gmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2025/06/GarievaGF_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Эффективность применения цеолитов А, X 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 X является сочетание характерной для цеолита X 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.

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.).

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.

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: $(5.0-5.5)Na_2O \cdot (1.6-1.65)K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot (2.0-2.2)SiO_2 \cdot (120-130)H_2O$;

- 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 соответствуют 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: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$, подвергнутого старению в интервале температур от 20 до 30 °C 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 °C 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 °C 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 короткоциклового 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приведены результаты анализа литературы по теме диссертации. Рассмотрены состав, строение и способы синтеза цеолита LSX, затем обсуждаются сведения о химическом модифицировании свойств цеолита LSX при ионном обмене и его термической стабильности. В дальнейшем рассмотрены адсорбционные характеристики различных катионообменных форм цеолита LSX в сравнении с цеолитом X.

Во второй главе описаны методики синтеза и анализа физико-химических свойств цеолита LSX в различных катионообменных формах.

Образцы цеолита NaK-LSX кристаллизовали из реакционных смесей следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$. Старение геля проводили при 15-50 °С в течение 24-72 часов. Его кристаллизацию осуществляли при 70 и 98 °С в течение 3–4 и 2–3 часов, соответственно. Цеолит Na-X кристаллизовали из реакционной смеси: $2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,8\text{SiO}_2 \cdot 120\text{H}_2\text{O}$ на промышленной установке ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов».

K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-формы цеолитов LSX и X синтезировали путем ионного обмена в водных растворах соответствующих хлоридов. На основании предварительных экспериментов выбраны следующие условия: 80-90 °С, соотношение катионов в растворе и катионов Na^+ в цеолите равно 1.5 г-экв/г-экв, pH = 5.5–7.0, продолжительность 1 час. Степень обмена регулировали количеством обменных обработок. Образцы после обмена отмывали от избытка катионов, подвергали термической обработке сначала при 110-120 °С не менее 12 часов в атмосфере сухого воздуха, затем при 540 °С в течение 4 часов в той же атмосфере.

Химический состав полученных образцов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX 720/900HS (“Shimadzu”, Япония). Их фазовый состав и степень кристалличности определяли с помощью методов РФА и РСА на приборе Ultima IV Rigaku. Морфологию и размеры кристаллов образцов цеолита LSX исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопией на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Дисперсный состав порошкообразных образцов определяли методом лазерной дифракции. Характеристики пористой структуры образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на автоматизированном газо-адсорбционном анализаторе ASAP 2020M Micromeritics.

Равновесные адсорбционные количества по парам H_2O ($a_0(\text{H}_2\text{O})$, мг/г), C_6H_6 ($a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, мг/г) и CO_2 ($a_0(\text{CO}_2)$, мг/г) образцов цеолитов измеряли эксикаторным методом при 25 °С и $P/P_s = 0,8$. На основании полученных

результатов рассчитывали предельные адсорбционные объемы по парам воды (W_0 (H₂O), см³/г) и бензола (W_0 (C₆H₆), см³/г). Кинетику адсорбции CO₂, N₂ и O₂ на образцах цеолита LSX в различных катионообменных формах изучали на проточных адсорбционных установках. Ошибка адсорбционного эксперимента составляла $\pm 5,0\%$ отн.

Третья глава посвящена разработке перспективного для практической реализации способа синтеза мелкодисперсного цеолита LSX высокой степени кристалличности в исходной NaK-форме, определению условий приготовления с помощью ионного обмена в растворах соответствующих хлоридов и свойств K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX, а также исследованию их термической стабильности.

Влияние условий старения гидрогеля на морфологию и дисперсность кристаллов цеолита LSX в NaK-форме, формирующихся при последующей кристаллизации

Большое влияние на дисперсность кристаллов цеолитов любого структурного типа оказывают условия предварительной выдержки (старения) силикаалюмогидрогелей щелочных металлов, используемых для их кристаллизации. Введение стадии старения гелей позволяет при дальнейшей кристаллизации формировать кристаллы цеолитов меньших размеров. Однако, информация о влиянии условий старения геля на дисперсность кристаллов цеолита NaK-LSX, от которой зависит эффективность использования его в адсорбции, в литературе весьма ограничена.

В таблице 1 приведены химический и фазовый состав, а также степени кристалличности образцов после кристаллизации реакционных смесей следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$, отличающихся температурой их старения в течение 24 часов.

Таблица 1 – Химический и фазовый состав образцов, полученных кристаллизацией гелей с различной температурой старения*

№ образца	Температура старения геля, °С	Химический состав, %масс				Фазовый состав	Степень кристалличности, % отн.
		Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
1	15	15.9	6.9	35.0	42.2	LSX+A	95
2	30	16.0	6.7	34.0	43.3	LSX	100
3	40	16.0	6.6	34.0	43.4	LSX	100
4	50	16.0	6.6	34.0	43.4	LSX	100

* - продолжительность старения: 24 часа

На рисунке 1 представлены полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии изображения образцов после кристаллизации реакционных смесей, предварительно выдержанных при 30 и 50 °С в течение 24 часов. Видно, что кристаллы обоих образцов имеют сферическую форму и представляют собой сростки более мелких кристаллов кубической формы. Увеличение температуры старения приводит к появлению сростков с размерами до 5 мкм.

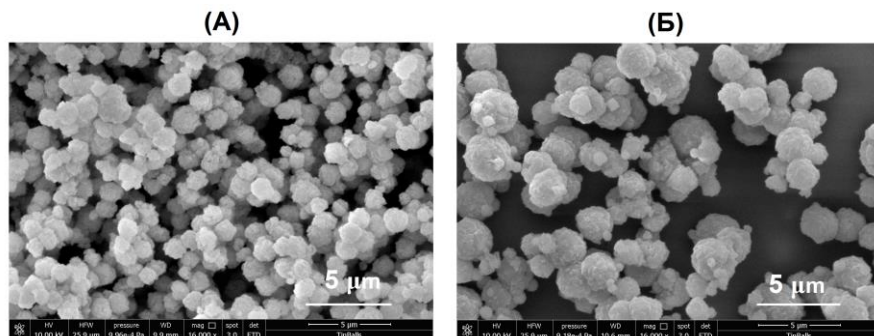


Рисунок 1 – Изображения СЭМ кристаллов цеолита LSX, полученных кристаллизацией реакционных гелей с температурой старения (А): 30 °С и (Б): 50 °С в течение 24 часов

На рисунке 2 приведено распределение по размерам кристаллов образцов цеолита LSX, полученных кристаллизацией гелей указанного выше состава, отличающихся температурой старения.

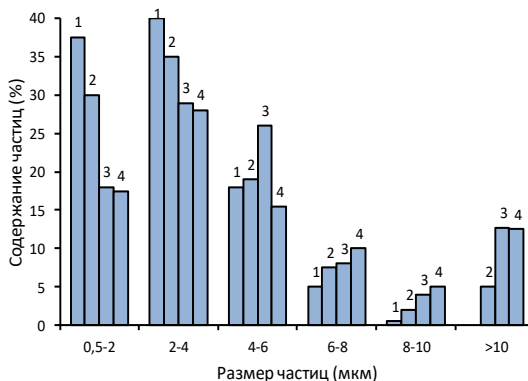


Рисунок 2 – Распределение по размерам кристаллов цеолита LSX, полученных кристаллизацией гелей с различной температурой старения: 1, 2, 3 и 4 – старение геля в течение 24 часов при 15, 30, 40 и 50 °С, соответственно

Из представленных данных видно, что основная часть кристаллов в образцах имеет размеры в интервале от 0.5 до 10.0 мкм. Повышение температуры старения геля с 15 до 50 °С приводит к формированию при дальнейшей кристаллизации более крупных кристаллов. Средний размер кристаллов увеличивается с 2.9 до 5.1 мкм.

Таким образом, из гелей, подвергнутых старению при 15 и 30 °С в течение 24 часов, при дальнейшей кристаллизации образуются высокодисперсные цеолитные кристаллы. Однако, при 15 °С в составе образца присутствует примесная фаза цеолита А, поэтому в дальнейшем при исследовании влияния продолжительности старения геля была выбрана температура 30 °С.

В таблице 2 приведены химический и фазовый состав, а также степени кристалличности образцов, полученных кристаллизацией реакционных смесей следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$, отличающихся продолжительностью их старения при 30 °С. Видно, что все образцы имеют близкий химический состав и представляет собой цеолит LSX высокой фазовой чистоты со степенью кристалличности, близкой к 100 %.

Таблица 2 – Химический и фазовый состав образцов, полученных кристаллизацией гелей* с различной продолжительностью старения при 30°С

№ образца	Продолжительность старения геля, ч	Химический состав, %масс				Фазовый состав	Степень кристалличности, % отн.
		Na ₂ O	K ₂ O	Al ₂ O 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

* - $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 3 приведены результаты исследования дисперсности кристаллов образцов, полученных кристаллизацией реакционных гелей с продолжительностью старения в течение 24, 48 и 72 часов при 30 °С. Видно, что ее увеличение с 24 до 48 часов приводит к формированию при дальнейшей кристаллизации более мелких кристаллов. Средние размеры кристаллов, полученных из гелей, выдержанных при 30 °С в течение 48 и 72 часов, близки и составляют 2.0 и 1.9 мкм, соответственно.

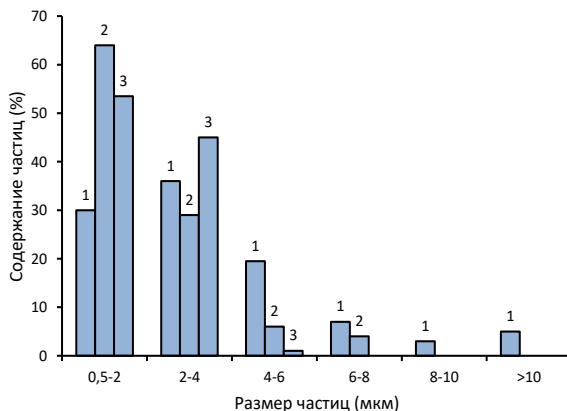


Рисунок 3 – Распределение по размерам кристаллов цеолита LIX, полученных кристаллизацией гелей с различной продолжительностью старения: 1, 2 и 3 – старение геля при 30 °C в течение 24, 48 и 72 часов, соответственно

Синтез K-, Na-, Li-, Ca-, Mg- и Zn – форм цеолита LIX

Цеолит LIX синтезируют в NaK-форме. Вопросы приготовления катионообменных форм LIX ионным обменом в водных растворах и влиянии химической природы и содержания катиона на физико-химические свойства цеолита LIX мало изучены.

В данной работе исследован ионный обмен смеси катионов Na^+ и K^+ , содержащихся в исходной форме, на катионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Zn^{2+} в цеолите LIX. Предварительными экспериментами показано, что при синтезе цеолита LIX с максимальным содержанием катионов Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} непосредственно из исходной NaK-формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки. Поэтому обменные формы, содержащие перечисленные выше катионы, синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали устойчивую Na-форму со степенью обмена не ниже 0.98 (далее $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$ -LIX), на второй стадии катионы Na^+ обменивали на катионы Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} .

В результате трех обменных обработок из цеолита $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$ -LIX были приготовлены образцы цеолита LIX с максимальными значениями $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{K})}$ и $\alpha_{(\text{Na} \rightarrow \text{Li})}$, равными 0.79 и 0.83 соответственно.

На рисунке 4 приведены результаты изучения влияния количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$ -LIX.

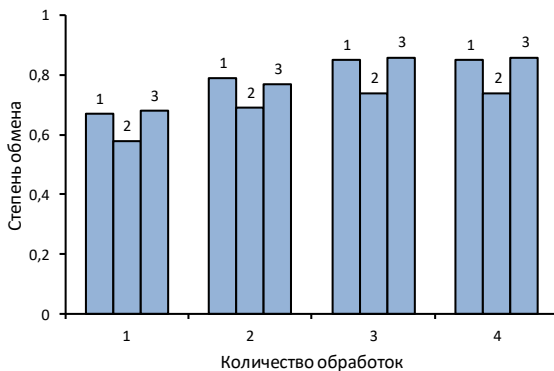


Рисунок 4 – Влияние количества обработок на степени обмена в цеолите $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{-LSX}$: 1, 2 и 3 – степени обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} , соответственно

Из представленных результатов видно, что для приготовления Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX из его Na-формы с предельными степенями обмена, равными 0.85, 0.74 и 0.86 соответственно, достаточно три обменных обработки. Дальнейшее увеличение их количества не оказывает заметного влияния на степень обмена.

Таким образом, из $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{-LSX}$ можно синтезировать образцы цеолита LSX с максимальными значениями степеней обмена Na^+ на $\text{Li}^+(\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Li}})$, $\text{K}^+(\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{K}})$, $\text{Ca}^{2+}(\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Ca}})$, $\text{Mg}^{2+}(\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Mg}})$ и $\text{Zn}^{2+}(\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Zn}})$ в результате трех обменных обработок в водных растворах соответствующих хлоридов. Несовпадение максимальных значений степеней обмена одного катиона на другой и неполный обмен объясняются различиями собственных размеров катионов и энергий их гидратации.

Из данных рентгенофазового анализа образцов NaK-, Na-, Li- и Ca-форм цеолита LSX с максимальными степенями обмена смеси катионов Na^+ и K^+ на катионы Na^+ , Li^+ или Ca^{2+} следует (Таблица 3), что в результате полной замены катионов K^+ на катионы Na^+ в исходном цеолите NaK-LSX высокой степени кристалличности и последующего ионного обмена катионов Na^+ на катионы K^+ или Li^+ интенсивности основных пиков на рентгенограммах обменных форм цеолита LSX практически не меняются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменение степени кристалличности образцов не происходит. Аналогичные результаты получены для других обменных форм цеолита LSX.

Таблица 3 – Интенсивности основных пиков (I , усл.е.) на рентгенограммах обменных форм цеолита LSX

Катионная форма цеолита	I , усл.е.				
$2\theta^\circ$	6.12	9.99	23.31	26.65	30.85
NaK-LSX	2.357	1.776	1.977	1.761	1.870
Na _{0.98} K _{0.02} -LSX	2.856	1.665	1.815	1.745	1.684
Li _{0.83} Na _{0.17} -LSX	2.374	1.359	1.604	1.437	1.404
Ca _{0.84} Na _{0.16} -LSX	2.542	1.551	1.585	1.427	1.373

В таблицах 4 и 5 приведены значения «кажущейся» удельной поверхности (S_N , м²/г) и удельного объема пор (V_p , см³/г) цеолита LSX в различных катионообменных формах.

Таблица 4 – S_N и V_p образцов цеолита LSX в Na-, Li- и K- формах

Катионная форма цеолита	S_N , м ² /г	V_p , см ³ /г	Катионная форма цеолита	S_N , м ² /г	V_p , 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⁺

Таблица 5 – S_N и V_p образцов цеолита LSX в Na-, Ca- и Zn-формах

Катионная форма цеолита	S_N , м ² /г	V_p , см ³ /г
Na _{0.98} K _{0.02} -LSX	716	0.28
Ca _{0.85} Na _{0.15} -LSX	456	0.26
Mg _{0.74} Na _{0.26} -LSX	401	0.26
Zn _{0.86} Na _{0.14} -LSX	398	0.25

Из полученных данных видно, что в результате ионного обмена катионов Na⁺ на меньшие по размеру катионы Li⁺ увеличивается значение S_N с 716 м²/г у образца Na_{0.98}K_{0.02}-LSX до 763 м²/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 656 м²/г у образца K_{0.79}Na_{0.21}-LSX. При ионном обмене катиона Na⁺ на двухвалентные катионы Ca²⁺, Mg²⁺ и Zn²⁺ происходит снижение значения S_N с 716 до 456, 401 и 398 м²/г, соответственно. Ранее

аналогичные результаты по влиянию перехода от одной обменной формы к другой на значения S_N и V_n были получены для цеолитов А и Х¹.

При исследовании термической стабильности образцов NaK-, Na-, Li-, K-, Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX в интервале температур 450-850 °С обнаружено, что за исключением Li-формы они также, как и аналогичные формы промышленных образцов цеолитов А и Х, устойчивы в условиях термообработки до 700 °С в атмосфере воздуха. При 750 °С и выше наблюдается аморфизация их кристаллической решетки. В то же время установлено, что кристаллическая решетка цеолита LSX в Li-форме разрушается уже при 650 °С.

В четвертой главе представлены результаты исследования адсорбционных свойств синтезированных катионообменных форм цеолита LSX.

$a_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{H}_2\text{O})$ и $a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ полученных Na-, Li- и Ca-форм цеолита LSX

В таблице 6 приведены значения равновесных адсорбционных активностей и предельных адсорбционных объемов по парам воды ($a_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{H}_2\text{O})$) и бензола ($a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$), полученных Na-, Li- и Ca-форм цеолита LSX. Видно, что замена смеси катионов K^+ и Na^+ в цеолите LSX на катионы Na^+ , Li^+ и Ca^{2+} вызывает изменение значений указанных характеристик не более чем на 10–15 %отн.

Таблица 6 – $a_0(\text{H}_2\text{O})$, $W_0(\text{H}_2\text{O})$, $a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$, $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ образцов цеолита NaK-LSX, $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$ -LSX, $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}$ -LSX и $\text{Ca}_{0.85}\text{Na}_{0.15}$ -LSX

Катионная форма цеолита	$a_0(\text{H}_2\text{O})$	$W_0(\text{H}_2\text{O})$	$a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$	$W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$
NaK-LSX	310	0.31	264	0.30
$\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}$ -LSX	290	0.29	285	0.32
$\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}$ -LSX	310	0.31	264	0.30
$\text{Ca}_{0.85}\text{Na}_{0.15}$ -LSX	270	0.27	274	0.31

Таким образом, при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита LSX парами воды и бензола, замена катионов Na^+ и K^+

¹ Павлова, И.Н. Катионообменные формы гранулированного цеолита Х без связующих веществ – синтез и свойства. / И.Н. Павлова, Р.С. Илибаев, В.А. Дроздов, Б.И. Кутепов // Химическая технология. - 2011. - № 4. - С. 198-202.

на катионы Na^+ , Li^+ и Ca^{2+} не оказывает существенного влияния на его адсорбционные объемы.

Адсорбционная активность по CO_2 различных катионообменных форм цеолитов LSX

На рисунке 6 приведены результаты изучения влияния продолжительности адсорбции на количество адсорбированного CO_2 различными катионообменными формами цеолитов LSX и X (для сравнения) при 25°C и концентрации CO_2 в исходной смеси с воздухом, равной 10.0%об.

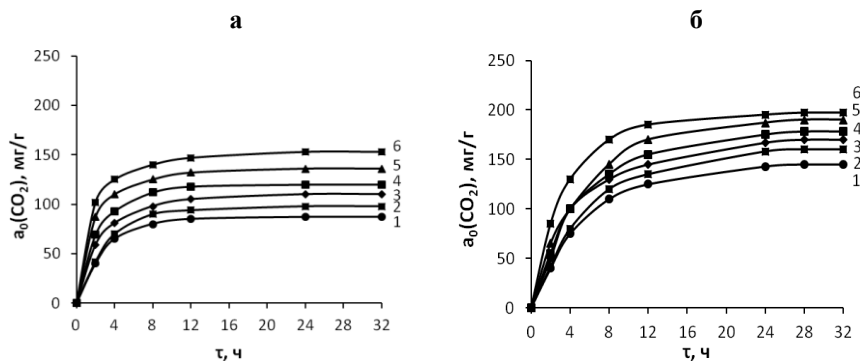


Рисунок 6 – Количество адсорбированного CO_2 внутрикристаллическим пространством образцов цеолитов LSX (а) и X (б) в зависимости от продолжительности адсорбции

а: (1) - $\text{Zn}_{0.86}\text{Na}_{0.14}\text{-LSX}$; (2) - $\text{Mg}_{0.74}\text{Na}_{0.26}\text{-LSX}$; (3) - $\text{K}_{0.79}\text{Na}_{0.21}\text{-LSX}$; (4) - $\text{Ca}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{-LSX}$; (5) - $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{-LSX}$; (6) - $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}\text{-LSX}$

б: (1) - $\text{Zn}_{0.86}\text{Na}_{0.14}\text{-X}$; (2) - $\text{Mg}_{0.74}\text{Na}_{0.26}\text{-LSX}$; (3) - $\text{K}_{0.79}\text{Na}_{0.21}\text{-X}$; (4) - $\text{Ca}_{0.86}\text{Na}_{0.14}\text{-X}$; (5) - Na-X ; (6) - $\text{Li}_{0.81}\text{Na}_{0.19}\text{-X}$

Условия проведения эксперимента: 25°C , исходная концентрация CO_2 в газовой смеси 10%об.

Из результатов следует, что на всех образцах через 24 часа достигаются равновесные адсорбционные емкости по CO_2 ($a_0(\text{CO}_2)$). Они для ионообменных форм цеолитов LSX и X составляют 110.0–153.0 мг/г и 189.0–211.0 мг/г, соответственно.

Указанные значения существенно меньше значений $a_0(\text{H}_2\text{O})$ и $a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$. Причиной тому 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. В этом случае природа и содержание

катионов в цеолитах LSX и X оказывает существенное влияние на величину $a_0(\text{CO}_2)$. Видно, что ее значения уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма $\rightarrow$ Na-форма $\rightarrow$ Ca-форма $\rightarrow$ K-форма $\rightarrow$ Mg-форма $\rightarrow$ Zn-форма. В таком же ряду уменьшается поляризующая способность катионов.

Следует отметить, что при 10.0%об. концентрации CO_2 в смеси с воздухом, 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 часть располагается во внутрикристаллическом пространстве в местах, препятствующих специфической сорбции молекул CO_2 даже при объемном заполнении.

На рисунке 7 приведены результаты изучения влияния продолжительности адсорбции на количество адсорбированного CO_2 различными катионообменными формами цеолитов LSX и X (для сравнения) при 25 °C и концентрации CO_2 в исходной газовой смеси, равной 0.03-0.04%об.

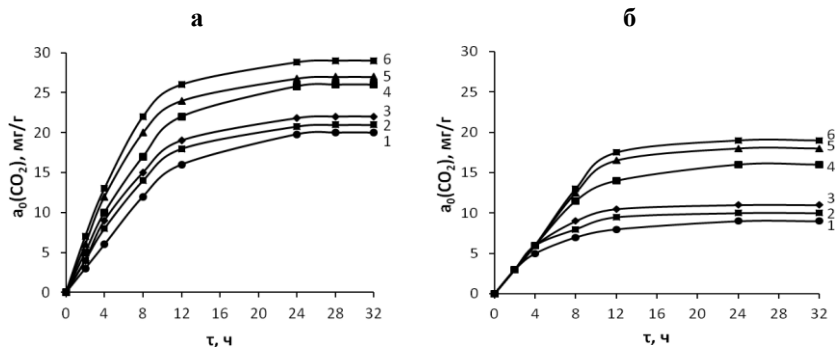


Рисунок 7 – Количество адсорбированного CO_2 внутрикристаллическим пространством образцов цеолитов LSX (а) и X (б) в зависимости от продолжительности адсорбции

а: (1) - $\text{Zn}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{-LSX}$; (2) - $\text{Mg}_{0,74}\text{Na}_{0,26}\text{-LSX}$; (3) - $\text{K}_{0,79}\text{Na}_{0,21}\text{-LSX}$; (4) - $\text{Ca}_{0,85}\text{Na}_{0,15}\text{-LSX}$; (5) - $\text{Na}_{0,98}\text{K}_{0,02}\text{-LSX}$; (6) - $\text{Li}_{0,83}\text{Na}_{0,17}\text{-LSX}$

б: (1) - $\text{Zn}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{-X}$; (2) - $\text{Mg}_{0,74}\text{Na}_{0,26}\text{-LSX}$; (3) - $\text{K}_{0,79}\text{Na}_{0,21}\text{-X}$; (4) - $\text{Ca}_{0,86}\text{Na}_{0,14}\text{-X}$; (5) - Na-X ; (6) - $\text{Li}_{0,81}\text{Na}_{0,19}\text{-X}$

Условия проведения эксперимента: (25 °C, исходная концентрация CO_2 в газовой смеси 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 $a_0(\text{CO}_2)$ 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 $a_0(\text{CO}_2)$ в 1.3-1.4 раза ниже.

Адсорбция N_2 и O_2 на катионообменных формах цеолита LSX

При адсорбции N_2 и O_2 , даже при высоких давлениях, полости цеолитов далеки от предельного заполнения и химическое состояние поверхности играет главную роль в адсорбционных процессах.

На рисунке 8 представлена зависимость адсорбции азота от давления при 20 °С на обменных формах цеолита LSX.

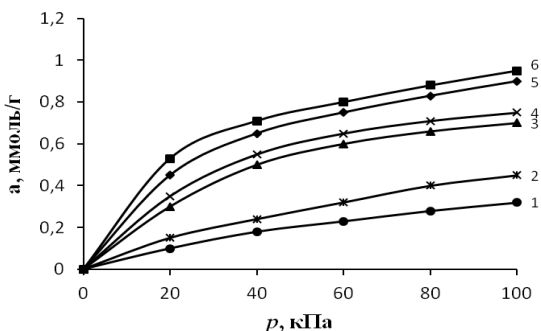


Рисунок 8 – Изотермы адсорбции N_2 при температуре 20 °С на образцах цеолита LSX: 1 - $\text{K}_{0.79}\text{Na}_{0.21}\text{-LSX}$; 2 - $\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02}\text{-LSX}$; 3 - $\text{Ca}_{0.73}\text{Na}_{0.27}\text{-LSX}$; 4 - $\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{-LSX}$; 5 - $\text{Ca}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{-LSX}$; 6 - $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}\text{-LSX}$

Из нее следует, что при давлении до 100 кПа и температуре 20 °С адсорбция азота для всех синтезированных катионообменных форм цеолита LSX не превышает 0.9 ммоль/г, а цеолиты $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}\text{-LSX}$ и $\text{Ca}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{-LSX}$ при 100 кПа обладают наибольшей адсорбционной активностью. В цеолите $\text{Li}_{0.83}\text{Na}_{0.17}\text{-LSX}$ повышенная адсорбционная активность обусловлена взаимодействием молекулы азота с катионом Li^+ , имеющим малый радиус 0.060 нм², в цеолите $\text{Ca}_{0.84}\text{Na}_{0.16}\text{-LSX}$ – повышенной энергией взаимодействия

² Полинг, Л. Природа химической связи / пер. с англ.; под ред. Сыркина А.К. М.: Госхимиздат, 1947. - 438 Р.

двухзарядного катиона Ca^{2+} с молекулой азота, имеющей значительный квадрупольный момент³. Сравнение изотерм адсорбции азота на синтезированных цеолитах LSX показывает, что наиболее близкими по адсорбционной активности образцами являются цеолиты $\text{Li}_{0,83}\text{Na}_{0,17}\text{-LSX}$ и $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{-LSX}$.

На рисунке 9 представлены изотермы адсорбции кислорода на синтезированных обменных формах цеолита LSX при 20 °С.

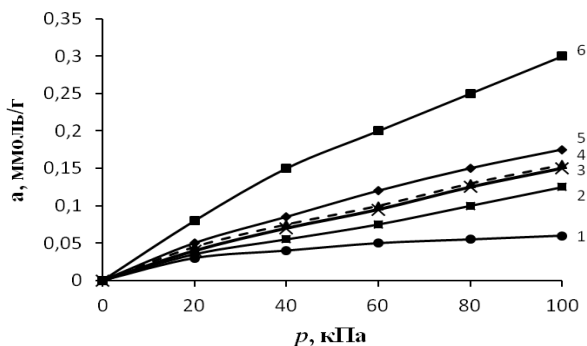


Рисунок 9 – Изотермы адсорбции O_2 при температуре 20 °С на образцах цеолита LSX: 1 - $\text{K}_{0,79}\text{Na}_{0,21}\text{-LSX}$; 2 - $\text{Na}_{0,98}\text{K}_{0,02}\text{-LSX}$; 3 - $\text{Li}_{0,75}\text{Na}_{0,25}\text{-LSX}$; 4 - $\text{Li}_{0,83}\text{Na}_{0,17}\text{-LSX}$; 5 - $\text{Ca}_{0,73}\text{Na}_{0,27}\text{-LSX}$; 6 - $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{-LSX}$

Результаты демонстрируют, что при 20 °С 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 $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{-LSX}$ при 100 кПа обладает наибольшей адсорбционной активностью. В ряду синтезированных цеолитов LSX повышенная адсорбционная активность цеолита $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,16}\text{-LSX}$ по кислороду вероятно обусловлена повышенной энергией взаимодействия двухзарядного катиона Ca^{2+} с молекулой кислорода, имеющей небольшой квадрупольный момент.

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,

³ Kington, J.L. Heats of sorption of gases in chabazite, energetic heterogeneity and the role of quadrupoles in sorption / J.L. Kington, A.C. Maclead // Trans. Faraday Soc. - 1959. - V. 55, № 10. - P. 1799-1814.

более эффективным может быть цеолит LSX в Са-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-, Са- 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 Са-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, Са- и Mg-формы остаются стабильными даже при температурах свыше 600 °С, что делает их хорошими кандидатами для применения в жестких условиях эксплуатации.

Ещё одним важным результатом исследований стало изучение способности цеолита LSX адсорбировать CO_2 . Показано, что синтезированные образцы цеолита LSX в Li-, Na-, K-, Са- 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.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. 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 часов щелочного силикаалюмогидрогеля следующего состава: $(5.0-5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6-1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0-2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120-130)\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{CO}_2 \sim 0.03-0.04\%$ об.) наблюдаются малые степени заполнения внутрикристаллического пространства цеолита LSX и поляризующая способность катионов оказывает влияние на значения A_{CO_2} , которые уменьшаются в следующем ряду ионообменных форм: Li-форма $\rightarrow$ Na-форма $\rightarrow$ Ca-форма $\rightarrow$ K-форма $\rightarrow$ Mg-форма $\rightarrow$ 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.

Автор выражает благодарность и глубокую признательность сотруднику ИНК УФИЦ РАН, к.х.н. Павловой Ирине Николаевне за постоянную поддержку и консультирование при выполнении научных исследований и подготовке диссертации к защите, а также сотрудникам

лаборатории сорбционных процессов Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, которыми изучены свойства образцов в адсорбции азота и кислорода.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Адсорбция основных компонентов воздуха N_2 и O_2 на катионообменных формах цеолита LSX / И.Н. Павлова, **Г.Ф. Гариева**, Б.И. Кутепов, А.А. Фомкин, И.Е. Меньшиков. – DOI: 10.31857/S0044185622020139 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2022. – Т. 58, № 2. – С. 170–175.
2. 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**, К.Р. Гарифуллина, Э.И. Тукаева, И.Е. Алехина. – DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.15 // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т.26, №2. – С. 360–365.
3. 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. – V. 61, №. 8. – P. 925–931.
4. 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. – V. 60, № 8. – P. 903–908.
5. Исследование термической стабильности Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита типа LSX / И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов, **Г.Ф. Гариева**, И.Е. Алехина, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов // Вестник Башкирского университета. – 2016. – Т. 21, №4. – С. 918–921.
6. Синтез и физико-химические свойства NaK-, K-, Na- и Li- форм цеолита LSX / И.Н. Павлова, О.С. Травкина, **Г.Ф. Гариева**, Б.И. Кутепов, А.Д. Бадикова // Химическая технология. – 2015. – № 11. – С. 648–656.
7. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX / И.Н. Павлова, **Г.Ф. Гариева**, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов, А.А. Фомкин, А.В. Школин. – DOI: 10.7868/S0044185615050198 // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2015. – Т. 51, №5. – С. 471–476.

8. Исследование термической стабильности NaK- и Na-форм цеолита LSX / И. Н. Павлова, О. С. Травкина, И. Е. Алехина, **Г. Ф. Гариева** // Вестник Башкирского университета. – 2014. – Т. 19, №1. – С. 40–44.
9. **Гариева, Г.Ф.** Синтез и адсорбционные свойства Na, Li, K и Ca-форм дисперсных цеолитов LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова, Я.М. Абдрашитов // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы: сборник тезисов докладов IX Всероссийской цеолитной конференции. – Грозный, 2021. – С.96
10. 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**, К.Р. Гарифуллина, Э.И. Тукаева, И.Е. Алехина // II Всероссийская молодежная научно-практическая конференция, посвященная 70-летию Уфимского Института химии УФИЦ РАН и 70-летию УФИЦ РАН. – Уфа, 2021. – С.119.
11. Синтез и адсорбционные свойства обменных форм высокодисперсного цеолита LSX / **Г.Ф. Гариева**, А.Б. Бодрый, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов // Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов: материалы IV Всероссийского научного симпозиума (с международным участием). – Суздаль, 2019. – С.44.
12. Павлова, И.Н. Влияние природы обменного катиона на адсорбцию молекул H_2O , $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$, C_6H_6 и CO_2 цеолитом LSX / И.Н. Павлова, **Г.Ф. Гариева**, Б.И. Кутепов // Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы: материалы VIII Всероссийской цеолитной конференции с международным участием. – Уфа, 2018. – С.82–83.
13. **Гариева, Г.Ф.** Адсорбенты для низкотемпературной адсорбции CO_2 из воздуха / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова // Достижения молодых ученых. Химические науки: материалы II Всероссийской молодежной конференции. – Уфа, 2016. – С.12-14.
14. Синтез и исследование свойств NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX / **Г.Ф. Гариева**, О.С. Травкина, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов, А.Б. Бодрый // VII Всероссийская цеолитная конференция. – Звенигород, 2015. – С.230–231.
15. **Гариева, Г.Ф.** Синтез и исследование термической стабильности катионообменных форм цеолита типа LSX / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова // Достижения молодых ученых: химические науки: материалы Всероссийской молодежной конференции. – Уфа, 2015. – С.9–13.
16. **Гариева, Г.Ф.** Синтез и исследование термической стабильности адсорбентов на основе низкомолекулярного цеолита LSX / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов // Актуальные проблемы науки и техники – 2014:

материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых. – Уфа, 2014. – С.117–118.

17. Влияние термической обработки на структуру ионообменных форм цеолита LSX / **Г.Ф. Гариева**, А.Б. Бодрый, И.Н. Павлова, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов // Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности: материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – Москва-Клязьма, 2013. – С.86.

18. **Гариева, Г.Ф.** Синтез и структурно-адсорбционные свойства ионообменных форм цеолита LSX / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова // Актуальные вопросы науки и образования: материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции. – Уфа, 2013. – С.277.

19. **Гариева, Г.Ф.** Синтез и свойства цеолитов LSX высокой степени кристалличности в Na, Li и Ca-формах / Г.Ф. Гариева, И.Н. Павлова, Б.И. Кутепов // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: материалы Международной научно-практической конференции. – Уфа, 2012. – С.118–119.

20. **Гариева, Г.Ф.** Синтез цеолита LSX высокой степени кристалличности в Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} -формах / Г. Ф. Гариева, И. Н. Павлова, Б. И. Кутепов // Инновации в химии; достижения и перспективы: материалы Всероссийской молодежной конференции. – Казань, 2012. – С. 113.