УДК 544.723.21: 541.183: 661.183.45: 661.183.6

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.15

**ВЛИЯНИЕ ЗАМЕНЫ КАТИОНОВ Na^+ НА Ca^{2+} , Mg^{2+} И Zn^{2+}
НА АДсорбЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕОЛИТА LSX****© А. Х. Ишкильдина^{1*}, И. Н. Павлова^{1,2}, Г. Ф. Гарнева¹,
К. Р. Гарифуллина², Э. И. Тукаева², И. Е. Алехина³**¹Институт нефтехимии и катализа РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

²Уфимский государственный нефтяной технический университет

Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

³Башкирский государственный университет

Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

Тел.: +7 (927) 331 85 60.

*Email: miss.ishckildina@yandex.ru

Синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в различных обменных формах. Методами рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота исследовано влияние химической природы и содержания обменного катиона на фазовый состав и характеристики пористой структуры полученных Ca -, Mg - и Zn -форм цеолита LSX. У синтезированных образцов изучена равновесная адсорбционная емкость по парам H_2O , C_6H_6 и CO_2 при комнатной температуре.

Ключевые слова: степень кристалличности, цеолит LSX, обменные формы, адсорбенты, адсорбционные характеристики.

Введение

Основная область применения адсорбентов на основе катионообменных форм цеолита LSX ($\text{Si}/\text{Al}=1$) – обогащение воздуха кислородом по технологии короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) [1–5]. В то же время в работе [6] сообщается, что цеолит LSX в литиевой форме более эффективен при очистке воздуха от CO_2 (концентрация 0.04%), чем цеолит NaX.

Ранее было изучено влияние химической природы обменных катионов таких щелочных металлов, как Li, Na и K в различных соотношениях на фазовый состав, характеристики пористой структуры и термическую стабильность цеолита LSX [6]. Цеолит LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты в Na-форме можно синтезировать из исходной NaK-формы, а в Li- и K-формах только из его Na-формы. Образцы указанного цеолита в NaK-, Na- и K-формах, как и аналогичные формы промышленных образцов цеолитов A и X, устойчивы в условиях термообработки при 650 °C в атмосфере воздуха, а Li-форма разрушается. При 750 °C наблюдается частичная аморфизация пористых кристаллических решеток цеолитов всех вышеупомянутых форм, которая сопровождается уменьшением значений их предельных адсорбционных емкостей.

Физико-химические свойства цеолита LSX, содержащего двухвалентные катионы, в литературе мало описаны, хотя они также могут рассматриваться как адсорбенты, поэтому данное исследование посвящено выяснению условий синтеза образцов цеолита LSX с различным содержанием двухвалентных катионов, таких как Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} , и

изучению фазового состава, характеристик пористой структуры и адсорбционных свойств полученных катионообменных форм цеолита LSX.

Методическая часть

Цеолит LSX синтезировали с использованием водных растворов силиката (с концентрацией по оксиду кремния 110÷120 г/л и силикатным модулем 2.6÷3.0) и алюмината натрия (с концентрацией по оксиду алюминия 250÷270 г/л), гидроксидов калия и натрия из реакционной смеси (PC) следующего состава: $(5.5\div 5.7)\text{Na}_2\text{O}\times(1.5\div 1.65)\text{K}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times(2.0\div 2.2)\text{SiO}_2\times(122\div 124)\text{H}_2\text{O}$.

Для получения высокодисперсного образца цеолита NaKLSX реакционную смесь подвергали низкотемпературной выдержке при 30 °C в течение 24 ч. Кристаллизацию проводили сначала при 70 °C в течение 3-х ч, затем при 98 °C в течение 2-х ч [7].

Образец $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$ (0.98 – степень обмена катионов K^+ на Na^+) получен из исходной NaK-формы цеолита LSX ионным обменом в растворе NaCl. Эксперименты по ионному обмену проводили в изотермическом реакторе периодического действия при 70 °C, исходной концентрации соли в растворе 70 г/л (избыток второго обменного катиона по отношению к натрию).

Как известно, при синтезе цеолита LSX с максимальным содержанием обменных катионов K^+ и Li^+ непосредственно из исходной NaK-формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки. Поэтому обменные формы цеолита LSX, содержащие двухвалентные катионы, синтезировали в две стадии. Сначала из исходной NaK-формы получали устойчивую Na-форму со степе-

нию обмена не ниже 0.98. На второй стадии катионы Na^+ заменяли на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} , что позволило получить обменные формы цеолита LSX высокой степени кристалличности с максимальным содержанием обменных катионов [6].

Химический состав жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали с помощью пламенной фотометрии на приборе ПАЖ и энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu) с рентгеновской трубкой с родиевым анодом (напряжение 15–50 кВ, ток 20–1000 мкА, вакуум, коллиматор 3–5 мм). Фазовый состав цеолитов определяли на автоматическом дифрактометре PHILIPS PW 1800 в монохроматизированном $\text{Cu-K}\alpha$ излучении в области углов от 5 до 55° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 сек. Дисперсность синтезируемых цеолитов изучалась с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analyzette 22 NanoТес. Для измерения удельной поверхности (S_N , $\text{м}^2/\text{г}$) и объема пор (V_p , $\text{см}^3/\text{г}$) синтезируемых образцов использовали метод низкотемпературной (77.4 К) адсорбции-десорбции азота. Для определения равновесных адсорбционных емкостей ($\text{мг}/\text{г}$ и $\text{см}^3/\text{г}$) полученных адсорбентов при $T = 20\text{--}23^\circ\text{C}$, $p/p_0 = 0.8$ по парам $\text{H}_2\text{O} - \text{A}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$ использовали эксикаторный способ в статическом режиме, в случае CO_2 – предельную адсорбционную емкость $\text{A}(\text{CO}_2)$ определяли в проточном режиме. Кинетику достижения $\text{A}(\text{CO}_2)$ определяли при концентрациях равных 0.03 и 10.0% об. Подробное описание перечисленных методик приведено в [8–9].

Результаты и их обсуждение

По данным химического анализа содержание натрия и калия, в пересчете на оксиды, в исходном образце цеолита LSX составляет 15.7 ± 0.5 и $7.1 \pm 0.5\%$ масс., соответственно. Результаты РФА свидетельствуют о том, что синтезированный цеолит NaKLSX характеризуется степенью кристалличности близкой к 100% отн. [10].

Результаты изучения дисперсности кристаллов цеолита NaKLSX приведены на рис.

Видно, что введение стадии низкотемпературной выдержки при синтезе цеолита NaKLSX приводит к уменьшению размера кристаллов и более узкому интервалу размеров частиц (от 0.5 до 8.0 мкм).

В табл. 1 приведены результаты изучения влияния количества ионообменных обработок на степень обмена катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$. Из представленных результатов видно, что при приготовлении Ca-, Mg- и Zn-форм цеолита LSX из его Na-формы, синтезированы образцы с предельными степенями обмена 0.85, 0.74 и 0.86 соответственно.

Значения степени кристалличности и параметра кубической элементарной ячейки решетки образцов цеолита LSX в различных катионообменных формах представлены в табл. 2.

Видно, что степень кристалличности цеолита $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$ по отношению к эталону составляет 98%. При замене катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} степень кристалличности цеолита практически не изменяется. При этом параметры его решетки уменьшаются из-за замены в полостях двух одновалентных катионов на один двухвалентный.

Таблица 1

Влияние количества обработок на степени обмена в цеолите NaLSX

Количество обработок	Степени обмена катионов Na^+ в цеолите $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$ на катионы		
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}
1	0.67	0.58	0.68
2	0.79	0.69	0.77
3	0.85	0.74	0.86
4	0.85	0.74	0.86

Рис. Распределение частиц по размерам образцов цеолита NaKLSX, полученных кристаллизацией с предварительной выдержкой реакционного геля (1) и без нее (2).

В табл. 3 представлены характеристики пористой структуры цеолитов $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$, $\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$, $\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$ и $\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$ после термообработки при 450 °С в течение 3 ч по данным низкотемпературной адсорбции азота.

Из представленных в табл. 3 данных следует, что в цеолите $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$ в результате замены катиона Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} происходит снижение значения S_N с 716 до 456, 401 и 398 м²/г соответственно. При этом объем пор снижается в гораздо меньшей степени, чем удельные поверхности образцов. Полученные результаты можно объяснить тем, что места расположения катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в полостях кристаллической решетки отличается от мест расположения катионов Na^+ , при этом уменьшается доступность для молекул азота той части микропористого внутрикристаллического пространства цеолита, которая вносит значительный вклад в формирование удельной поверхности и меньший вклад в величину объема пор.

Для адсорбции на цеолитах характерны следующие особенности [11]:

– первичная пористая структура цеолитов характеризуется микропорами и «местом» сорбции в них является весь объем микропор. Если в объемной фазе адсорбат находится в виде пара, то в микропорах он пребывает в состоянии близком к жидкому;

– гидрофильность низкомолекулярных цеолитов, поэтому из смеси паров воды, CO_2 , H_2S и органических веществ они будут сорбировать в первую очередь молекулы воды;

– химическая природа и содержание обменных катионов влияют на размеры входных окон в полости цеолитов, поэтому при обмене катионов Na^+ на другие катионы возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;

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

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки и степень кристалличности образцов обменных форм цеолита типа LSX

Образец	Степень кристалличности, %	a, Å
* $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$	98	24.994689
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$	97	24.959119
$\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$	96	24.937481
$\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$	96	24.932003

* числа обозначают степени обмена катионов K^+ на катионы Na^+ в NaKLSX и катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} или Zn^{2+} в $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$.

В табл. 4 представлены результаты изучения влияния природы и содержания катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в цеолите LSX на предельные адсорбционные объемы по парам воды $\text{A}(\text{H}_2\text{O})$, бензола $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$ и углекислого газа $\text{A}(\text{CO}_2)$, которые отражают процесс объемного заполнения микропористого пространства указанных материалов.

Таблица 3

Удельная поверхность* (S_N , м²/г) и объем пор* (V_p , см³/г) цеолита LSX в Na-, Ca-, Mg- и Zn- формах

Характеристики	$\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$	$\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$	$\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$	$\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$
S_N	716	456	401	398
V_p	0.28	0.26	0.26	0.25

* по данным низкотемпературной адсорбции азота

Таблица 4

$\text{A}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$ и $\text{A}(\text{CO}_2)$ Ca-, Mg- и Zn- форм цеолита LSX

Катионная форма цеолита	$\text{A}(\text{H}_2\text{O})$		$\text{A}(\text{C}_6\text{H}_6)$		$\text{A}(\text{CO}_2)$, мг/г
	мг/г	см ³ /г	мг/г	см ³ /г	
$\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$	290	0.29	285	0.32	136
$\text{Ca}_{(0.67)}\text{NaLSX}$	280	0.28	260	0.29	129
$\text{Ca}_{(0.79)}\text{NaLSX}$	270	0.27	270	0.30	121
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$	270	0.27	274	0.31	120
$\text{Mg}_{(0.58)}\text{NaLSX}$	290	0.29	259	0.29	126
$\text{Mg}_{(0.69)}\text{NaLSX}$	280	0.28	263	0.30	101
$\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$	280	0.28	265	0.30	98
$\text{Zn}_{(0.68)}\text{NaLSX}$	280	0.28	258	0.29	96
$\text{Zn}_{(0.77)}\text{NaLSX}$	270	0.27	261	0.29	92
$\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$	260	0.26	267	0.30	87

Таблица 5

Кинетика достижения $A(\text{CO}_2)$ на катионообменных формах цеолита LSX при концентрации CO_2 – 10.0% об.

Образец	Адсорбционные емкости по CO_2 (мг/г) при концентрации 10.0% об.				
	2 ч	4 ч	8 ч	12 ч	24 ч
$\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$	105	120	128	132	136
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$	96	103	112	118	120
$\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$	81	88	94	95	98
$\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$	65	73	82	85	87

Таблица 6

Кинетика достижения $A(\text{CO}_2)$ на катионообменных формах цеолита LSX при концентрации CO_2 0.03÷0.04% об.

Образец	Адсорбционные емкости по CO_2 (мг/г) при концентрации 0.03÷0.04% об.				
	2 ч	4 ч	8 ч	12 ч	24 ч
$\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$	5.0	12.0	17.0	25.0	27.0
$\text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX}$	5.0	10.0	16.0	22.0	26.0
$\text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX}$	5.0	9.0	15.0	21.0	25.0
$\text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$	4.0	8.0	12.0	15.0	21.0

Из сравнения значений удельных объемов полученных нами образцов по данным низкотемпературной адсорбции азота (табл. 3) и объемного заполнения парами воды и бензола при комнатной температуре (табл. 4, $A(\text{H}_2\text{O}, \text{см}^3/\text{г})$ и $A(\text{C}_6\text{H}_6, \text{см}^3/\text{г})$) следует, что замена в цеолите $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX}$ катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} или Zn^{2+} приводит к уменьшению предельного адсорбционного объема не более чем на 5–10% отн.

Следует отметить, что у обменных форм цеолита LSX значения $A(\text{CO}_2, \text{мг/г})$ значительно меньше, чем $A(\text{H}_2\text{O}, \text{мг/г})$ и $A(\text{C}_6\text{H}_6, \text{мг/г})$, что, вероятно, обусловлено 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 [12–13].

В табл. 5 и 6 приведены результаты изучения кинетики достижения $A(\text{CO}_2)$ на образцах цеолита LSX в различных катионообменных формах при концентрациях CO_2 равных 10.0% об. (объемное заполнение) и 0.03÷0.04% об. (специфическое взаимодействие молекул адсорбата с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема) соответственно.

Из табл. 5 и 6 следует, что значения $A(\text{CO}_2)$ при указанных выше концентрациях уменьшаются в ряду: $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX} \rightarrow \text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX} \rightarrow \text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX} \rightarrow \text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$.

Заключение

Синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и близкой к 100% степени кристалличности в Са-, Mg- и Zn-формах. Установлено, что в цеолите 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. Определено, что замена в цеолите NaKLSX катионов Na^+ на катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} или Zn^{2+} приводит к уменьшению предельного адсорбционного объема не более чем на 5–10% отн., что следует из результатов объемного заполнения парами воды и бензола при комнатной температуре. Установлено, что у обменных форм цеолита LSX предельные адсорбционные объемы по углекислому газу значительно меньше, чем по парам воды и бензола, что, вероятно, обусловлено особенностью адсорбции углекислого газа на цеолитах, в тоже время значения $A(\text{CO}_2)$ при исследуемых в работе концентрациях углекислого газа уменьшаются в ряду: $\text{Na}_{(0.98)}\text{KLSX} \rightarrow \text{Ca}_{(0.85)}\text{NaLSX} \rightarrow \text{Mg}_{(0.74)}\text{NaLSX} \rightarrow \text{Zn}_{(0.86)}\text{NaLSX}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНК УФИЦ РАН (Регистрационный номер: АААА-А19-119022290006-2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. S. Pressure Swing Adsorption // N.Y.: VCH, 1994. 423 p.
2. Глушанов В. Н., Шумяцкий Ю. И., Серегин Ю. А., Брехнер С. А. Получение кислорода и азота адсорбционным разделением воздуха. ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. 44 с.
3. Мельгунов М. С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция. М.: Калвис, 2009. 112 с.
4. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: Колосс, 2009. 183 с.
5. Bonenfant D., Kharoune M., Niquette P., Mimeault M., Hausler R. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites // Science and Technology of Advanced Materials. 2008. Vol. 9. P. 1–7.
6. Павлова И. Н., Травкина О. С., Кутепов Б. И., Фомкин А. А., Галиева Г. Ф. Синтез и исследование тер-

- мической стабильности NaK-, K-, Na- и Li - форм цеолита LSX // Физикохимия поверхности и защита материалов. Т. 51. №5, 2015. С. 767–772.
7. Pavlova I. N., Travkina O. S., Garieva G. F. The Influence of Hydrogel Aging Conditions on the Crystal Size and Morphology of LSX Zeolite in the NaK-Form // Petroleum Chemistry, 2020. Vol. 60. No. 8. Pp. 903–908.
8. Павлова И. Н., Илибаев Р. С., Дроздов В. А., Кутепов Б. И. Катионообменные формы гранулированного цеолита X без связующих веществ – синтез и свойства // Химическая технология, 2011. №4. С. 198–202.
9. Павлова И. Н., Илибаев Р. С., Травкина О. С., Кутепов Б. И. Обменные формы гранулированных цеолитов А и X без связующих веществ. Синтез и свойства // Нефтехимия, 2013. Т. 53. №2. С. 1–8.
10. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites. Elsevier, 2001. 586 p.
11. Жданов С. П., Хвощев С. С., Смулевич Н. Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981. 264 с.
12. Jacobs, P. A., Van Cauwelaert, F. H., Vansant, E. F., and Uytterhoeven, J. B. 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 // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1973. Vol. 69. P. 1056–1068.
13. Montanari T., and Busca G. On the mechanism of adsorption and separation of CO₂ on LTA zeolites: An IR investigation // Vib. Spectrosc. 2008. Vol. 46. P. 45–51.

Поступила в редакцию 12.05 2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.2.15

INFLUENCE OF REPLACEMENT OF Na⁺ CATION BY Ca²⁺, Mg²⁺, AND Zn²⁺ ON ADSORPTION CHARACTERISTICS OF LSX ZEOLITE

© A. H. Ishkildina^{1*}, I. N. Pavlova^{1,2}, G. F. Garieva¹,
K. R. Garifullina², E. I. Tukaeva², I. E. Alekhina³

¹*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

²*Ufa State Petroleum Technical University
1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

³*Bashkir State University
32 Zaki Validi, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

Phone: +7 (927) 331 85 60.

*Email: miss.ishkildina@yandex.ru

Samples of powdered zeolite of the LSX type of high phase purity and close to 100% crystallinity in various exchange forms were synthesized. The influence of the chemical nature and the content of the exchange cation on the phase composition and characteristics of the porous structure of the obtained Ca, Mg, and Zn forms of LSX zeolite was studied by X-ray phase analysis and low-temperature nitrogen adsorption. The equilibrium adsorption capacity for H₂O, C₆H₆, and CO₂ vapors at room temperature was studied in the synthesized samples. Studies have shown that the replacement of Na⁺ cations in NaKLSX zeolite with Ca²⁺, Mg²⁺, or Zn²⁺ cations leads to a decrease in the maximum adsorption volume by no more than 5–10% rel., which follows from the results of volumetric filling with water and benzene vapors at room temperature. It was found that in the exchange forms of LSX zeolite, the maximum adsorption volumes for carbon dioxide are significantly lower than for water and benzene vapors, which is probably due to the peculiarity of the adsorption of carbon dioxide on zeolites, while the values of A (CO₂) at the concentrations of carbon dioxide studied in the work decrease in the series: Na_(0.98)KLSX → Ca_(0.85)NaLSX → Mg_(0.74)NaLSX → Zn_(0.86)NaLSX.

Keywords: synthesis, LSX zeolite, exchange forms, adsorbents, adsorption characteristics.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. S. N.Y.: VCH, 1994.
2. Glupanov V. N., Shumyatskii Yu. I., Seregin Yu. A., Brekhner S. A. Poluchenie kisloroda i azota adsorbtsionnym razdeleniem vozdukh [Production of oxygen and nitrogen by adsorptive separation of air]. TsINTIKHIMNEFTEMASH, 1991.
3. Mel'gunov M. S. Korotkotsiklovaya beznagrevnaya adsorbtsiya [Pressure swing adsorption]. Moscow: Kalvis, 2009.
4. Shumyatskii Yu. I. Promyshlennye adsorbtsionnye protsessy [Industrial adsorption processes]. Moscow: Koloss, 2009.
5. Bonenfant D., Kharoune M., Niquette P., Mimeault M., Hausler R. Science and Technology of Advanced Materials. 2008. Vol. 9. Pp. 1–7.
6. Pavlova I. N., Travkina O. S., Kutepov B. I., Fom-kin A. A., Garieva G. F. Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. Vol. 51. No. 5, 2015. Pp. 767–772.
7. Pavlova I. N., Travkina O. S., Garieva G. F. Petroleum Chemistry, 2020. Vol. 60. No. 8. Pp. 903–908.
8. Pavlova I. N., Ilibaev R. S., Drozdov V. A., Kutepov B. I. Khimicheskaya tekhnologiya, 2011. No. 4. Pp. 198–202.
9. Pavlova I. N., Ilibaev R. S., Travkina O. S., Kute-pov B. I. Neftekhimiya, 2013. Vol. 53. No. 2. Pp. 1–8.
10. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites. Elsevier, 2001.
11. Zhdanov S. P., Khvoshchev S. S., Smulevich N. N. Sinteti-cheskie tseolity [Synthetic zeolites]. Moscow: Khimiya, 1981.
12. Jacobs, P. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1973. Vol. 69. Pp. 1056–1068.
13. Montanari T., and Busca G. Vib. Spectrosc. 2008. Vol. 46. Pp. 45–51.

Received 12.05.2021.