

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ**

УДК 541.183.1:66.071.6

**ЦЕОЛИТЫ ТИПА Y, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ АРГОНА
ИЗ ЕГО СМЕСИ С КИСЛОРОДОМ**

© 2019 г. Е. Н. Иванова¹, М. Б. Алехина^{1, *}, А. О. Дудолодов¹, Г. Ф. Губайдуллина¹, К. А. Чумак¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Миусская пл., д. 9, Москва, 125047 Россия

*e-mail: mbalekhina@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.04.2018 г.

После доработки 27.10.2018 г.

Принята к публикации 14.11.2018 г.

На основе гранулированных синтетических цеолитов NaY и HY без связующих веществ получены адсорбенты, содержащие наночастицы переходных металлов и обладающие селективностью в отношении аргона при его адсорбции из смеси с кислородом. Модифицирование проводили путем взаимодействия с обратномицеллярными растворами наночастиц серебра, а также путем ионного обмена с растворами солей переходных металлов и последующим восстановлением ионов металла до наночастиц в жидких средах под воздействием ультразвука. Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение на поверхности модифицированных образцов цеолитов. Определены равновесные адсорбционные емкости образцов по кислороду и аргону при 25°C и атмосферном давлении и коэффициенты разделения смеси аргон-кислород, как соотношение коэффициентов Генри. Показано, что наибольшей селективностью в отношении аргона при выделении его из смеси с кислородом обладали образцы цеолита NaY, модифицированные наночастицами серебра. Значение коэффициента разделения газовой смеси аргон-кислород составило 1.5–1.6.

Ключевые слова: цеолиты типа Y, наночастицы переходных металлов, кислород, аргон

DOI: 10.1134/S0044185619030185

ВВЕДЕНИЕ

Основным ограничением применимости адсорбционных генераторов кислорода является недостаточная чистота продуктового кислорода (не выше 95 об. %, с основной примесью аргона) из-за схожих адсорбционных свойств кислорода и аргона [1, 2]. Для удаления аргона (и выделения его из смеси в концентрированном виде) актуальным является поиск высокоактивных пористых наноструктурированных материалов, эффективных в разделении кислорода и аргона.

В ряде работ опубликованы результаты по синтезу и исследованию адсорбентов различных типов, способных к селективной сорбции аргона из его смесей [3–9]. Например, в патентах [3–5], описываются серебросодержащие цеолиты типа X со степенью замещения на серебро 20–80%. Все они проявили повышенную селективность к аргону и предложены для использования в процессах PSA для производства O₂ чистотой выше 97 об. %. Значения коэффициента разделения, рассчитанные как соотношение констант Генри, составили 1.05–1.4 при 23°C.

В работах [6, 7] путем ионного обмена с раствором AgNO₃ получены Ag-содержащие цеолиты различных типов: AgA, AgX, AgY, AgBEA, Ag-MOR, AgZSM-5, AgL. Наибольшие значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород, рассчитанные как соотношение констант Генри при 15°C и 0.1 МПа, составили для цеолитов AgA и AgZSM-5 1.63 и 1.65, соответственно. В качестве замечания следует отметить то, что объектами измерения были порошкообразные цеолиты, емкость которых всегда на 20% выше, чем промышленных, гранулированных со связующим.

В [8, 9] изучена адсорбция аргона, кислорода и азота на титаносиликатном молекулярном сите ETS-10 с обменными ионами серебра и Ag-мордените. Значения коэффициента разделения смеси аргон-кислород, рассчитанные по изотермам адсорбции аргона и кислорода, как соотношение констант Генри, при 30°C составили для Ag-морденита 1.25; а для Ag-ETS-10 – 1.49.

По предположению авторов [6, 9], при нагревании внутри полостей цеолитов ионы Ag⁺ взаимодействуют друг с другом с образованием кла-

стеров и группировок серебра ($\text{Ag}^0 + \text{Ag}^+$), занимающих различные места в цеолитной структуре и изменяющих ее состав. Все это приводит к появлению особых адсорбционных свойств серебро-содержащих цеолитов.

Идеологию и направление поиска адсорбентов с повышенной селективностью к аргону мы основывали на различии механизмов адсорбции молекул кислорода и аргона. Аргон, согласно классификации молекул по их способности к различным видам взаимодействия А.В. Киселева [10], взаимодействует с поверхностью адсорбентов только за счет неспецифических сил, в основном дисперсионного притяжения. Молекула кислорода обладает слабым квадрупольным моментом, она относится к группе, в которой молекулы адсорбтива могут вступать в специфические взаимодействия с поверхностью адсорбента, если адсорбент имеет положительный заряд, локализованный на группах малого радиуса (H^+ или Kt^+ в цеолите) [10]. Кислород взаимодействует с поверхностью адсорбентов за счет неспецифических сил и специфических сил (ориентация диполей и квадруполь, донорно-акцепторные связи).

В работе была поставлена задача по созданию микропористого адсорбента на основе цеолитов, с отсутствием в структуре активных центров сорбции кислорода или их пониженным содержанием, чтобы ослабить специфическую составляющую сил взаимодействия кислорода при адсорбции. В этом случае молекула аргона, обладающая большей массой, чем молекула кислорода, будет сорбироваться сильнее за счет дисперсионных сил.

Основными центрами адсорбции кислорода, способными к специфическим взаимодействиям в цеолитах, являются катионы металлов и ОН-группы кристаллической решетки цеолита.

Как известно, наименьшей катионной плотностью среди цеолитов обладают цеолиты с низким содержанием алюминия. Модифицирование поверхности высококремнистых цеолитов типа Y с помощью введения наночастиц (НЧ) металлов — на наш взгляд, одно из перспективных направлений для изменения их адсорбционных свойств по благородным газам. Как показано Л.Д. Беляковой с коллегами [11], при исследовании адсорбционных свойств исходного кремнезема (силохрома) и силохрома, модифицированного наночастицами никеля, вклады специфических взаимодействий полярных соединений на сорбентах, содержащих НЧ никеля, меньше, чем на исходном кремнеземе. Авторы объясняют этот факт экранированием наночастицами металлов активных центров поверхности силохрома — гидроксильных групп. Тем самым полярность модифицированного кремнезема уменьшается.

Модифицирование цеолитов (и других материалов) наночастицами металлов возможно про-

водить путем ионного обмена с обратномицеллярными растворами, содержащими наноструктурированные частицы металлов [12–14], а также путем ионного обмена с последующим восстановлением ионов металла до нейтральных частиц под воздействием ультразвука [15].

Целью работы являлось получение адсорбентов на основе цеолитов типа Y, обладающих селективностью в отношении аргона для выделения его из смеси с кислородом, путем модифицирования поверхности наночастицами переходных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В эксперименте были использованы цеолиты NaY и HY без связующего, предоставленные нам лабораторией катализаторов Института нефтехимии и катализа РАН. Гранулы цеолитов имели цилиндрическую форму (черенки), длина гранул составляла 6 мм, диаметр — 1.6–1.8 мм. Для исследований использовали фракцию с размером частиц 1–2 мм.

Модифицирование образцов цеолитов наночастицами переходных металлов проводили двумя различными способами:

— путем взаимодействия с суспензией наночастиц металлов (Ag) в обратномицеллярном растворе (далее ОМР НЧ Ag);

— путем однократного ионного обмена с растворами солей переходных металлов и последующим восстановлением ионов металла до нейтральных частиц под воздействием ультразвука в жидких средах.

В табл. 1 приведена маркировка образцов, а также условия их модифицирования. В скобках под названием приведено содержание переходного металла в образце.

Модифицирование цеолитов HY и NaY путем взаимодействия с обратномицеллярными растворами наночастиц серебра

К предварительно прокаленному при 350°C цеолиту типа Y добавляли обратномицеллярный раствор наночастиц серебра. Обратномицеллярный раствор был приготовлен смешением 1 М водного раствора нитрата серебра и ПАВ, в качестве которого использовался АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия). Основной средой (растворителем) являлся изооктан, концентрация АОТ в котором составляла 0.15 М.

Образцы обратномицеллярных растворов наночастиц серебра были предоставлены академиком РАЕН, д. х. н. А.А. Ревинной [16, 17].

Объемное соотношение компонентов цеолит/раствор ОМР НЧ Ag/изооктан (среда) составило 1 : 1 : 1. Выдержку цеолита в растворе проводили в течение суток. Содержание наночастиц се-

Таблица 1. Маркировка образцов и условия модифицирования цеолитов типа Y

Обозначение образца	Описание условий модифицирования
Ag/HY 1	HY, модифицированный путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag ($[Ag^+] = 4 \text{ мМ}$)
Ag/HY 2	HY, модифицированный путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag ($[Ag^+] = 8 \text{ мМ}$)
Ag/NaY 1	NaY, модифицированный путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag ($[Ag^+] = 4 \text{ мМ}$)
Ag/NaY 2	NaY, модифицированный путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag ($[Ag^+] = 8 \text{ мМ}$)
Ag/NaY (УЗ/ИПС) (24.5 мас. % Ag)	NaY, модифицированный путем однократного ионного обмена с 0.05 М $AgNO_3$ при 35°C, 6 ч и восстановленный под действием ультразвука в изопропиловом спирте
Cu/NaY (УЗ/ИПС)	NaY, модифицированный путем однократного ионного обмена с 0.1 М $Cu(NO_3)_2$ при 80°C, 5 ч и восстановленный под действием ультразвука в изопропиловом спирте
Ce/NaY (УЗ/ИПС) (8.5 мас. % Ce)	NaY, модифицированный путем ионного обмена с 0.1 М $Ce(NO_3)_3$ при 35°C, 6 ч и восстановленный под действием ультразвука в изопропиловом спирте
Zr/NaY (УЗ/ИПС) (0.7 мас. % Zr)	NaY, модифицированный путем ионного обмена с 0.1 М $ZrO(NO_3)_2$ при 35°C, 6 ч и восстановленный под действием ультразвука в изопропиловом спирте
Ag/NaY (УЗ/ H_2O) (35.8 мас. % Ag)	NaY, модифицированный путем ионного обмена с 0.1 М $AgNO_3$ при 35°C, 6 ч и восстановленный под действием ультразвука в дистиллированной воде

ребра в растворе в процессе взаимодействия с цеолитом контролировали с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ООО “ОКБ СПЕКТР”, Россия). Полученный образец фильтровали на воронке Бюхнера (с фильтром “синяя лента”) и сушили при комнатной температуре.

Модифицирование цеолита NaY путем ионного обмена с растворами солей переходных металлов и последующим восстановлением ионов металла до наночастиц в жидких средах под воздействием ультразвука

В образцы цеолита NaY (предварительно прокаленные при 350°C) были введены ионы Ag^+ , Cu^+ , Ce^{3+} и Zr^{4+} путем однократного ионного обмена с 0.1 М водными растворами нитратов серебра, меди, церия и циркония. Масса образцов составляла 2 г, объем реакционной среды 250 мл. Ионный обмен проводили при 35–80°C, в течение 5–6 ч при интенсивном перемешивании. Ионный обмен на ионы серебра проводили в реакторе без доступа света. Протекание ионного обмена катионов натрия в цеолите на катионы переходных металлов из соответствующих растворов в ходе модифицирования контролировали по изменению содержания натрия в растворе методом пламенной фотометрии с использованием автоматического пламенного фотометра ФПА-2-01 (ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия).

Затем ионы введенных металлов в образцах восстанавливали воздействием ультразвука в жидких средах (дистиллированной воде и изопропиловом спирте). Для создания ультразвука

использовали ультразвуковой гомогенизатор “Sonoplus HD 3100” (Bandelin) с титановым зондом. Процесс проводили на воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 2 ч.

Элементный состав образцов определяли рентгенофлуоресцентным методом с помощью приставки X-MAX INCA ENERGY (Oxford Instruments, Великобритания) к электронному микроскопу JEOL JSM-6510 LV (JEOL, Япония) в Центре коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Определение структурно-энергетических характеристик адсорбентов проводили по изотермам адсорбции азота при 77 К, снятым на объемной установке Nova 1200e (Quantachrome, США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 400°C и остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 4 ч. Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ, объем микропор (W_0) и характеристическую энергию адсорбции (E_0) – по уравнению Дубинина–Астахова. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор (V_s) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995.

Определение фазового состава образцов проводили на порошковом дифрактометре Empyrean, медное излучение CuK_{α} , Ni-фильтр, линейный детектор X'celerator, съемка на отражение (геометрия Брэгга–Брентано) в области углов $3^\circ - 140^\circ$ (2θ).

Анализ микроструктуры полученных образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе LEO 912

Таблица 2. Структурно-энергетические и адсорбционные свойства цеолитов NaY, HY и образцов, модифицированных путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag

Цеолит	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	V_s , см ³ /г	Равновесная адсорбция при 25°C и 0.1 МПа, см ³ /г		K_p Ar/O ₂
					O ₂	Ar	
NaY исх.	536	36.8	0.28	0.29	3.8	3.5	—
Ag/NaY 1	571	31.4	0.28	0.28	1.9	2.1	1.1
Ag/NaY 2	581	32.6	0.30	0.30	1.6	2.6	1.6
HY исх.	495	25.4	0.25	0.29	3.0	3.0	1.0
Ag/HY 1	473	20.9	0.22	0.28	2.5	3.0	1.2
Ag/HY 2	464	21.3	0.23	0.28	3.6	3.3	—

AB Omega (“Carl Zeiss”). Микроскоп снабжен интегрированным энергетическим фильтром OMEGA (Zeiss), а также цифровой камерой SIS/Olympus Cantega 2K. Ускоряющее напряжение микроскопа: 100 кВ, разрешение изображения: 0.2–0.34 нм. Пробоподготовка заключалась в помолу полученных образцов в агатовой ступке с последующим ультразвуковым диспергированием в среде этанола, далее образцы наносили на медные сетки и сушили на воздухе.

В качестве адсорбтивов были использованы кислород и аргон из баллонов. В качестве калибровочного газа применяли гелий. Кислород, аргон и гелий произведены в РНЦ “Курчатовский институт” и имели чистоту: кислород марки “особо чистый” – 99.999 об. % O₂; гелий марки А – 99.995 об. % He; аргон марки “высший сорт” – 99.993 об. % Ar.

Значения равновесной адсорбционной емкости образцов по кислороду и аргону были определены на основании кинетических кривых адсорбции этих газов при 25°C и атмосферном давлении, снятых на волюмометрической установке. Относительная погрешность измерения составила не более 5%.

В качестве меры адсорбционной селективности образцов использовали коэффициент разделения (K_p), который рассчитывали как соотношение коэффициентов Генри при атмосферном давлении и 25°C. Известно, что изотермы индивидуальной адсорбции макрокомпонентов воздуха на цеолитах при комнатной температуре в интервале рабочих давлений в адсорбционных кислородных генераторах линейны, поэтому адсорбцию каждого из них считают независимой от адсорбции других присутствующих компонентов [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены рассчитанные структурно-энергетические характеристики и адсорб-

ционные данные по газам для образцов цеолитов, модифицированных путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag.

Как следует из результатов, после контакта цеолита NaY с обратномцеллярным раствором наночастиц серебра объемы микропор и значения V_s по отношению к исходному цеолиту практически не изменились. Адсорбция наночастиц серебра из ОМР цеолитом HY привела к некоторому снижению объемов микропор модифицированных образцов, что говорит о проникновении наночастиц серебра из раствора в микропористую структуру цеолита HY.

Из данных табл. 2 также следует, что для всех образцов, содержащих НЧ серебра, характерно снижение значений характеристической энергии адсорбции азота (E_0) по сравнению с исходными цеолитами.

По данным табл. 2 видно, что наибольшей селективностью к аргону среди образцов, модифицированных путем взаимодействия с обратномцеллярными растворами наночастиц серебра, обладал образец цеолита Ag/NaY 2. Коэффициент разделения смеси аргон-кислород на котором, составил 1.6.

Методом просвечивающей электронной микроскопии были определены фактические размеры частиц серебра и их распределение по размерам в исходном обратномцеллярном растворе и на образцах цеолита после модифицирования (рис. 1).

Электронная фотография (рис. 1а) свидетельствует, что в исходном растворе наночастицы серебра имели сферическую форму. Как следует из гистограммы, представленной на рис. 1б, размер детектируемых ПЭМ частиц составлял от 1 до 16 нм, при этом 55% от общего числа наночастиц имели размер в диапазоне 1–3 нм, далее наблюдалась агрегация в наночастицы размером до 15 нм.

Электронная фотография на рис. 1в (полученная после взаимодействия цеолита с обратномцеллярным раствором наночастиц серебра) свиде-

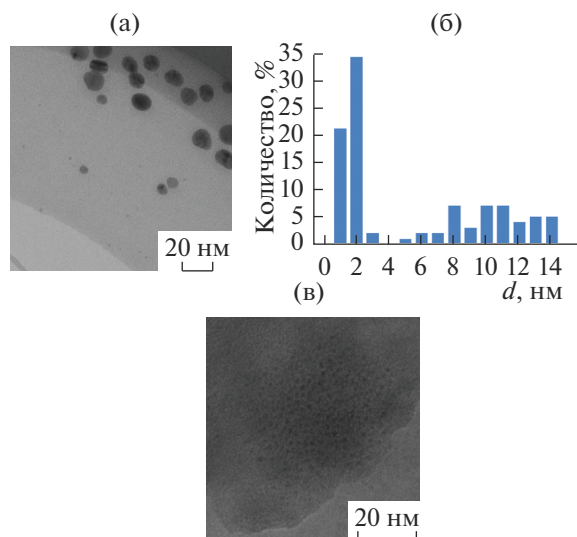


Рис. 1. Микрофотография (а) и гистограмма распределения частиц серебра по размерам в ОМР НЧ Ag (б). Число обработанных частиц – 209. Микрофотография поверхности образца Ag/NaY1 (в).

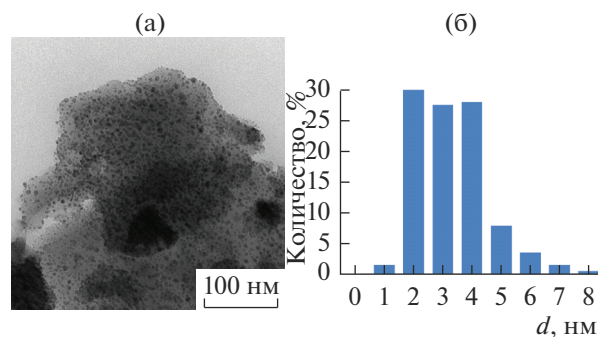


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца Ag/NaY(U3/H₂O) и гистограмма распределения частиц серебра по размерам. Число обработанных частиц – 236.

тельствует, что происходило равномерное распределение частиц по поверхности цеолита, при этом размер детектируемых ПЭМ частиц составлял 1–3 нм.

В табл. 3 представлены структурно-энергетические характеристики и адсорбционные данные по газам для образцов цеолитов, модифицированных путем ионного обмена с растворами солей металлов и последующим восстановлением ионов металла до нейтральных частиц под воздействием ультразвука в жидких средах.

Из табл. 3 следует, что после модифицирования цеолитов значения W_0 и V_s снизились по сравнению с величинами, рассчитанными для исходного NaY. Это говорит о том, что наночастицы в основном располагались в микропорах, объем пространства переходных пор практически не изменился.

Из данных табл. 3 также следует, что наибольшим значением коэффициента разделения обладал образец NaY, модифицированный наночастицами серебра и восстановленный ультразвуком в изопропиловом спирте Ag/NaY (УЗ/ИПС). Образец NaY, модифицированный наночастицами серебра и восстановленный ультразвуком в водной среде Ag/NaY(U3/H₂O), а также образец Cu/NaY(УЗ/ИПС) проявили меньшую селективность к аргону: значение коэффициента разделения составило 1.3. Образцы цеолитов, содержащие церий и цирконий, не проявили селективности по отношению к аргону.

Методом ПЭМ были определены фактические размеры частиц металлов и их распределение на модифицированных образцах цеолитов (образец Ag/NaY (УЗ/H₂O)). Электронная фотография и картина дифракции электронов представлены для образца Ag/NaY(УЗ/H₂O) на рис. 2.

Гистограмма распределения частиц серебра по размерам свидетельствует, что размер детектируемых ПЭМ частиц составлял от 1 до 8 нм, при этом ~80% от общего числа наночастиц имели размеры в диапазоне от 2 до 5 нм.

Таблица 3. Структурно-энергетические характеристики и адсорбционные свойства цеолитов, модифицированных путем ионного обмена и последующим восстановлением ультразвуком в жидких средах

Адсорбент	$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	E_0 , кДж/моль	W_0 , см ³ /г	V_s , см ³ /г	Равновесная адсорбция при 25°C и 0.1 МПа, см ³ /г		K_p Ar/O ₂
					O ₂	Ar	
NaY	536	36.8	0.28	0.29	3.8	3.5	–
Ag/NaY (УЗ/ИПС)	441	21.2	0.24	0.26	5.6	8.2	1.5
Ag/NaY (УЗ/H ₂ O)	417	32.4	0.21	0.23	5.0	6.5	1.3
Cu/NaY (УЗ/ИПС)	451	30.0	0.24	0.28	3.9	5.1	1.3
Ce/NaY (УЗ/ИПС)	471	30.8	0.24	0.26	3.8	4.1	1.1
Zr/NaY (УЗ/ИПС)	418	26.9	0.21	0.27	12.7	12.3	1.0

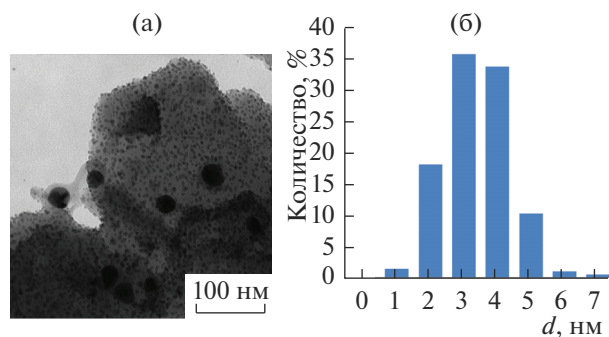


Рис. 3. Микрофотография поверхности образца Ag/NaY(U3/ИПС) и гистограмма распределения частиц по размерам.

Микрофотография поверхности и гистограмма распределения частиц по размерам для образца Ag/NaY(U3/ИПС) представлены на рис. 3.

Размер детектируемых ПЭМ частиц составлял от 1 до 20 нм, при этом ~70% от общего числа наночастиц — это частицы с размерами в диапазоне от 3 до 5 нм. Также встречались кластеры серебра с размерами 10–15 нм.

Аналогичные результаты были получены в работе [15]. Авторы статьи отметили, что восстановленные атомы серебра слабо удерживаются в полостях цеолита (только за счет дисперсионного притяжения), поэтому они легко перемещаются в транспортные поры, выходят на внешнюю поверхность и начинают расти на внешней поверхности. Было зафиксировано размещение части наночастиц серебра (размером до 1.2 нм) в полостях цеолита Y, а часть из них присутствовала на внешней поверхности, их размеры составили ~10 нм.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в процессе модифицирования не происходило разрушения структуры цеолитов. В образцах, восстановленных в водной среде и среде ИПС, серебро было обнаружено в виде нанесенного металла и частично в виде силиката $Ag_2Si_2O_5$. На дифрактограммах для модифицированных образцов цеолитов (фрагмент приведен на рис. 4), присутствовал новый пик в области углов $2\theta \sim 37^\circ$.

Этот пик может быть отнесен к металлическому серебру. Аналогичный пик наблюдали в работе [15] для образцов цеолитов типа Y, модифицированных наночастицами серебра.

Таким образом, сопоставляя данные рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, можно сделать вывод, что в цеолитах типа Y в результате модифицирования происходило формирование наночастиц серебра.

Данные табл. 2 и 3 говорят о том, что модифицирование поверхности цеолита NaY наночастицами серебра, вне зависимости от метода их введения в структуру цеолита, приводило к повышению

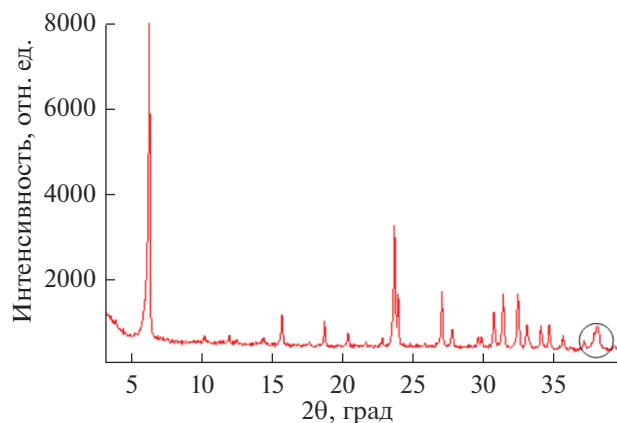


Рис. 4. Фрагмент дифрактограммы для образца Ag/NaY(U3/ИПС).

селективности адсорбента в отношении аргона. Адсорбционная селективность по отношению к аргону цеолитов, модифицированных наночастицами других переходных металлов, была ниже.

Мы полагаем, что наночастицы серебра, располагаясь в порах и на внешней поверхности цеолитов, экранируют положительно-заряженные активные центры сорбции кислорода, снижая тем самым адсорбционную емкость цеолитов по этому веществу. Модифицирование цеолитов методом ионного обмена на ионы переходных металлов с последующим восстановлением ионов металла до наночастиц предполагало снижение количества катионов в микропорах цеолита. Однако, в виду того, что наночастицы металлов легко мигрируют из микропор цеолита в транспортные поры и на внешнюю поверхность, то распределение зарядов в структуре цеолита, может меняться еще и по этой причине. Поэтому, в сущности, метод введения НЧ серебра в структуру цеолита не имеет значения, оба использованных метода приводили к повышению селективности Ag-содержащих цеолитовых адсорбентов в отношении аргона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицированием цеолитов типа Y наночастицами переходных металлов получены адсорбенты с повышенной селективностью к аргону в системе аргон-кислород. Установлено, что наибольшей селективностью в отношении аргона обладали образцы цеолитов, полученные на основе цеолита NaY и содержащие наночастицы серебра, которые были получены двумя способами: модифицированием путем взаимодействия с ОМР НЧ Ag и модифицированием путем ионного обмена с раствором $AgNO_3$ и последующим восстановлением в изопропиловом спирте под действием ультразвука. Коэффициенты разделения смеси аргон-кислород составили 1.6 и 1.5, соответственно.

Исследования показали, что модифицирование цеолитов типа Y наночастицами переходных металлов позволило повысить их сорбционные емкости, как по кислороду, так и по аргону. Однако, в случае введения в цеолит наночастиц серебра, интенсивность возрастания адсорбционной емкости цеолита по аргону превышала такую по кислороду, что в итоге приводило к росту селективности в отношении аргона.

Благодарность. Авторы благодарят Б.И. Кутепова (Институт нефтехимии и катализа РАН), А.А. Ревину (ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН) и В.В. Чернышова (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шумяцкий Ю.И.* // Хим. пром. 1989. № 8. С. 586.
2. *Шумяцкий Ю.И.* Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолосС, 2009. 183 с.
3. Пат. США № 6432170. 2002.
4. Пат. США № 5470378. 1995.
5. Пат. США № 5226933. 1993.
6. *Sebastian J., Jastra R.V.* // The Royal Society of Chemistry. Chem. Commun. 2003. P. 268.
7. *Sebastian J., Jastra R.V.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. № 21. P. 8014.
8. *Shi M., Kim J., Sawada J.A. et al.* // AIChE Journal. 2013. V. 59. № 3. P. 982.
9. *Anson A., Kuznicki S.M., Kuznicki T. et al.* // Microporous and Mesoporous Mater. 2008. V. 109. № 1–3. P. 577.
10. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1986. 360 с.
11. *Белякова Л.Д., Горностаева С.В., Павлова Н.А. и др.* // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 2. С. 177.
12. *Ревина А.А., Ларионов О.Г., Белякова Л.Д., Алексеев А.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. № 6. С. 689.
13. *Ярцев С.Д., Милошкин А.Л., Хесина З.Б. и др.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 212.
14. *Антонов А.Ю., Боева О.А., Ревина А.А. и др.* // Перспективные материалы. 2011. № 10. С. 268.
15. *Talebi J., Halladj R., Askari S.* // J. Materials Science. 2010. V. 45. № 12. P. 3318.
16. *Ревина А.А.* Патент РФ № 2312741 // Б. И. 2007. № 35. С. 16.
17. *Ревина А.А.* Патент РФ № 2322327 // Б. И. 2008. № 11. С. 22.