

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723.21:541.183:661.183.45:661.183.6

### АДСОРБЦИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОЗДУХА N<sub>2</sub> И O<sub>2</sub> НА КАТИОНООБМЕННЫХ ФОРМАХ ЦЕОЛИТА LSX

© 2022 г. И. Н. Павлова<sup>1,\*</sup>, Г. Ф. Гариева<sup>1</sup>, Б. И. Кутепов<sup>1</sup>, А. А. Фомкин<sup>2,\*\*</sup>, И. Е. Меньщиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН,  
Проспект октября, 141, Уфа, 450075 Россия

<sup>2</sup>ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: superirina.pavlova@yandex.ru

\*\*e-mail: fomkinaa@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2021 г.

После доработки 20.09.2021 г.

Принята к публикации 06.11.2021 г.

Синтезированы образцы Na-, Li- и Ca-форм кристаллических цеолитов LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. Изучено влияние замены в цеолитах LSX катионов K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> на катионы Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> при объемном заполнении внутрискристаллического пространства парами воды и бензола и установлено изменение значений предельной адсорбции не более чем на 10–15 отн. %. Исследована адсорбционная активность полученных цеолитов по N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> при давлениях до 100 кПа и температуре 293 К. Общее сравнение изотерм адсорбции азота и кислорода на обменных формах цеолита LSX с изотермами на промышленном цеолите G5000 показало, что наиболее эффективным цеолитом по комплексу показателей является цеолит Li<sub>0,83</sub>NaLSX. Цеолит Ca<sub>0,84</sub>NaLSX также может быть эффективным, но в области повышенных давлений.

**Ключевые слова:** цеолит LSX, ионообменные формы, адсорбционная емкость, адсорбция N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>, кинетика адсорбции

**DOI:** 10.31857/S0044185622020139

#### ВВЕДЕНИЕ

Разделение газовых смесей адсорбционным методом обычно основывается на различиях в энергиях адсорбции компонентов или на различиях их коэффициентов диффузии. Поэтому в технологии разделения газовых смесей используют методы адсорбционного и кинетического разделения. Для получения кислорода из воздуха по технологии короткоциклового безнагревной адсорбции (КБА) успешно используются адсорбенты и адсорбционное разделение на основе катионообменных форм низкомолекулярных цеолитов [1–6].

В последние годы для разделения воздуха с целью получения кислорода получили распространение адсорбенты на основе обменных форм низкомолекулярного (Si/Al = 1.0) цеолита типа X (LSX) [3, 5]. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами A и X, объясняется тем, что в нем сочетается открытость пористой структуры, характерной для цеолита X и максимальное количество обменных катионов, присущее цеолиту A.

Адсорбции азота и кислорода на цеолитах LSX посвящено значительное количество публикаций [8–16].

Классическая схема для разделения газовых смесей [6] включает два адсорбера заполненных цеолитом, попеременно работающих в режимах адсорбции и регенерации. Комбинируя число адсорберов и фазы их работы, можно оптимизировать работу системы в целом, настроить процесс на режимы очистки, выделения или полного разделения компонентов газовой смеси. При адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадрупольных моментов азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита. Процесс адсорбционного обогащения воздуха кислородом на цеолитах основан на том, что молекулы азота в отличие от молекул кислорода содержат π-электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет  $0.43 \times 10^{15}$  Кл м, а для кислорода  $0.14 \times 10^{15}$  Кл м [2]. Благодаря большему квадрупольному моменту азот лучше,

чем кислород адсорбируется на катионах в микропористых кристаллах цеолитов.

Основными факторами, влияющими на активность цеолитов при адсорбции азота, в первую очередь, являются количество катионов в цеолите, их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона,  $e = Z/r^2$ , где  $Z$  и  $r$  – заряд и радиус катиона [7]. Наличие катионов в пористой структуре цеолитов обуславливает их адсорбционную селективность и активность. Химическая природа и содержание обменных катионов оказывают влияние на размеры входных окон полостей цеолитов, что приводит к проявлению молекулярной селективности [2]. При обмене катионов  $\text{Na}^+$  на другие катионы возможно изменение положения последних и специфическое взаимодействие молекул азота с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема. Поэтому важно и актуально, провести исследование эффективности адсорбции основных компонентов воздуха, азота и кислорода на цеолитах типа LSX с многозарядными катионами и катионами с малыми радиусами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез цеолита LSX и его ионообменных форм*

Высокодисперсный цеолит NaKLSX кристаллизировали из реакционной смеси (PC) аморфного щелочного силикаалюмогидрогеля следующего состава:  $(5.0\text{--}5.5)\text{Na}_2\text{O} \cdot (1.6\text{--}1.65)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2.0\text{--}2.2)\text{SiO}_2 \cdot (120\text{--}130)\text{H}_2\text{O}$  по методике [18]. Содержание в реакционной смеси катиона  $\text{K}^+$  обусловлено тем, что низкомолекулярный цеолит X ( $\text{Si}/\text{Al} = 1.0$ ) формируется только в присутствии двух щелочных катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ .

$\text{Na}$ -,  $\text{Li}$ -, и  $\text{Ca}$ -формы цеолита LSX получали путем ионного обмена в водных растворах хлоридов соответствующих катионов при  $T = 80\text{--}90^\circ\text{C}$ , соотношении катионов в растворе и катионов  $\text{Na}^+$  в цеолите  $G = 1.5$  г-экв/г-экв, pH 5.5–7.0 и продолжительности  $\tau = 1$  ч. Образцы подвергали термической обработке сначала при  $110\text{--}120^\circ\text{C}$  не менее 12 часов в атмосфере сухого воздуха, затем при  $540^\circ\text{C}$  в течение 4 часов в той же атмосфере [18].

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Химический состав* жидкой фазы и образцов после их перевода в раствор анализировали на пламенном фотометре ПФА-378 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* кристаллической решетки цеолитов определяли с помощью методов рентге-

нофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре Rigaku Ultima IV в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов от 3 до  $50$  по  $2\theta^\circ$  с шагом  $0.5$  град/мин и временем накопления в каждой точке  $20$  с. Фазовый анализ проводили сопоставлением полученных дифрактограмм с базой данных PDF2. Относительную степень кристалличности оценивали по суммированию площадей пяти наиболее интенсивных пиков при углах дифракции  $6.12^\circ$ ,  $9.99^\circ$ ,  $23.31^\circ$ ,  $26.65^\circ$  и  $30.95^\circ$  [19].

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

*Распределение частиц по размерам* изучалось с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analyzette 22 NanoTec.

*Адсорбционные свойства* пористой структуры полученных образцов характеризовали значениями равновесных адсорбционных количеств и предельных адсорбционных объемов по парам воды ( $a_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $W_{0\text{H}_2\text{O}}$ ) и бензола ( $a_{\text{C}_6\text{H}_6}$  и  $W_{0\text{C}_6\text{H}_6}$ ) при  $25^\circ\text{C}$  и  $P/P_s = 0.8$  [20].

*Равновесные величины адсорбции* газов на исследуемых адсорбентах в интервале давлений от  $0.01$  Па до  $0.1$  МПа измеряли гравиметрическим методом на адсорбционно-вакуумной установке, разработанной и изготовленной в ИФХЭ РАН [21]. Адсорбцию ( $a$ , ммоль/г) определяли по показаниям автоматической системы регистрации изменения массы адсорбента при адсорбции;

$$a = (m_i - m_0 + m_p)/m_0, \quad (1)$$

где  $m_0$  – масса регенерированного адсорбента;  $m_i$  – масса адсорбента, при заданных давлении и температуре;  $m_p$  – поправка на плавучесть. До начала проведения экспериментов образец адсорбента взвешивали с точностью  $\pm 0.5 \times 10^{-4}$  г и помещали в специальный контейнер, для обеспечения его сохранности при регенерации. После чего, контейнер с адсорбентом помещали на чашку весов адсорбционно-вакуумной установки, и она приводилась в рабочее состояние. В начале процесса регенерации адсорбента для улучшения откачки и адсорбционной стабилизации образца, в ампулу с адсорбентом напускали азот до давления  $100$  кПа. После  $10$  мин выдержки, установку с адсорбентом откачивали форвакуумным и диффузионным насосами в течение  $8$  ч до давления  $\sim 1 \times 10^{-2}$  Па при температуре адсорбента  $673$  К. Остаточное давление в системе контролировали с

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики цеолита NaKLSX

Образец	Химический состав, мас. %				Si/Al	Степень кристалличности, отн. %	Структурный тип цеолита
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>			
NaKLSX	15.9	6.8	35.1	42.2	1.0	100	FAU [19]

помощью термопарной лампы ПМТ-2. После проведения процедуры регенерации часть стеклянной ампулы с адсорбентом помещали в термостат при температуре 293 К и после выдержки в течение ~2 ч и достижения равновесия, проводили измерения. В управляющей программе компьютера, задавали исходные параметры эксперимента: адсорбент, адсорбтив, температуру регенерации, температуру опыта, массу адсорбента. После чего производили пуск измеряемого газа в установку, и регистрирующая система производила контроль и запись параметров эксперимента – адсорбции, давления и всего времени проведения эксперимента до установления равновесия. После выхода адсорбционной системы на равновесие, управляющей программой осуществлялась запись равновесных данных, и производился следующий напуск газа. Величину адсорбции определяли по изменению массы образца адсорбента, которую регистрировала управляющая программа во времени. Основным условием точности определения адсорбции, являлся выход кинетической кривой на “плато” и достижение равновесного давления. Вес образца адсорбента выбирали около 0.2 г. Диапазоны измеряемых изменений веса образца – 100; 10; 1 мг. Погрешность измерения на каждом диапазоне составляла ±1.0% с доверительной вероятностью 95.0%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные химического и фазового состава синтезированного цеолита NaKLSX. Из табл. 1 следует, что полученный образец характеризуется высокой фазовой чистотой и степенью кристалличности.

Из результатов исследования дисперсности кристаллов цеолитов NaKLSX следует, что размеры основной их части находятся в интервале от 0.5 до 10.0 мкм. Средний размер кристаллов цеолита NaKLSX составляет ~3.0 мкм.

На рис. 1 представлен снимок поверхности кристаллов цеолита NaKLSX, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии. Из рис. 1 следует, что кристаллы цеолита NaKLSX представляют собой частицы сферической формы, образованные более мелкими кристаллами.

Следует отметить, что при получении Li-, K-, Ca-форм цеолита LSX с максимальным содержа-

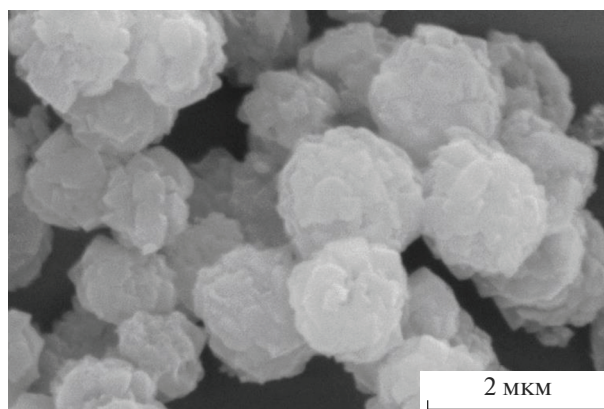
нием обменных катионов непосредственно из исходной NaK-формы происходит частичная аморфизация его кристаллической решетки [18]. Поэтому сначала получали стабильную Na-форму цеолита LSX (NaLSX) со степенью обмена не ниже 0.98 путем трехкратного ионного обмена в водном растворе NaCl. Практически полная замена катионов K<sup>+</sup> в исходной форме цеолита LSX объясняется тем, что их содержание составляет около 30% от общего количества катионов, и располагаются они, в основном, в больших полостях [2].

В табл. 2 приведены результаты исследования влияния количества обменных обработок на степени обмена содержащихся в цеолите LSX катионов Na<sup>+</sup> на катионы Li<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>.

Как следует из табл. 2, при трехкратной обработке цеолита NaLSX в растворах LiCl и CaCl<sub>2</sub> величины  $\alpha_{Na \rightarrow Li}$  и  $\alpha_{Na \rightarrow Ca}$  составляют 0.83 и 0.84, соответственно. Дальнейшее увеличение количества обменов до пяти не оказывает заметного влияния на величины  $\alpha_{Na \rightarrow Li}$  и  $\alpha_{Na \rightarrow Ca}$ . Полученные результаты объясняются тем, что часть обменных катионов в цеолите LSX находится в недоступных для обмена местах в малых полостях.

В табл. 3 приведены данные рентгенофазового анализа цеолита LSX в NaK-, Na-, Li- и Ca- формах после термообработки при 450°C в течение 3 ч.

Видно, что при замене катионов Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, содержащихся в исходном цеолите LSX, на катионы Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> фазовых изменений не происхо-



**Рис. 1.** Снимок СЭМ для цеолита NaKLSX. Размерная линейка – 2 мкм.

**Таблица 2.** Влияние количества обработок на степень обмена в цеолите NaLSX катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{Li}^+$  ( $\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Li}}$ ) и  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Ca}}$ )

Количество обработок	Цеолит NaLSX	
	$\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Li}}$	$\alpha_{\text{Na} \rightarrow \text{Ca}}$
1	0.57	0.63
2	0.75	0.73
3	0.83	0.84
4	0.83	0.84
5	0.83	0.84

**Таблица 3.** Интенсивности основных пиков ( $I$ , усл. ед.) на рентгенограммах обменных форм цеолита LSX

Катионная форма цеолита	$*I$ , усл. ед.				
	6.12	9.99	23.31	26.65	30.85
2 $\theta^\circ$					
NaKLSX	2.357	1.776	1.977	1.761	1.870
$\text{Na}_{(0.98)}\text{LSX}$	2.856	1.665	1.815	1.745	1.684
$\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$	2.374	1.359	1.604	1.437	1.404
$\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$	2.542	1.551	1.585	1.427	1.373

\* Интенсивности основных пиков после термообработки при 450°C.

дит и сохраняются интенсивности характерных пиков обменных форм цеолита LSX, что хорошо согласуется с литературными данными [19] и подтверждает высокую степень кристалличности исследуемых образцов.

В табл. 4 приведены значения равновесных адсорбционных количеств и предельных адсорбционных объемов по парам воды ( $a_0(\text{H}_2\text{O})$ ,  $W_0(\text{H}_2\text{O})$ ) и бензола ( $a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ ) [21], полученных Na-, Li-, и Ca-форм цеолита LSX. Видно, что замена катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в цеолите LSX на катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает изменение значений указанных характеристик не более чем на 10–15 отн. %.

**Таблица 4.** Структурно-адсорбционные характеристики цеолитов LSX при  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $P/P_s = 0.8$ 

Катионная форма цеолита	$a_0(\text{H}_2\text{O})$	$W_0(\text{H}_2\text{O})$	$a_0(\text{C}_6\text{H}_6)$	$W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$
	мг/г	см <sup>3</sup> /г	мг/г	см <sup>3</sup> /г
NaKLSX	310	0.31	264	0.30
$\text{Na}_{(0.98)}\text{LSX}$	290	0.29	285	0.32
$\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$	310	0.31	264	0.30
$\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$	270	0.27	274	0.31
Средние значения	295	0.295	272	0.30

$P_s$  – давление насыщенного пара.

Таким образом, при объемном заполнении внутрикристаллического пространства цеолита LSX парами воды и бензола, замена катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  не оказывает существенного влияния на объемы микропор  $W_0(\text{H}_2\text{O})$ ,  $W_0(\text{C}_6\text{H}_6)$ . В этих условиях, при  $P/P_s = 0.8$  и практически полном заполнении полостей адсорбатом, влияние химического состояния поверхности цеолитов на адсорбцию нивелируется процессами ассоциирования адсорбированных молекул в полостях цеолитов.

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

Представлялось важным сравнить адсорбционные свойства синтезированных цеолитов с цеолитом G5000, используемым для получения кислорода в КБА – установках для получения кислорода из воздуха.

На рис. 2 представлена зависимость адсорбции азота от давления при 293 К на обменных формах цеолита LSX и промышленном адсорбенте G5000.

Из рис. 2 следует, что при давлении 100 кПа и температуре 293 К адсорбция азота для всех синтезированных цеолитов LSX в среднем не превосходит 1 молекулы на полость, а цеолиты  $\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$  и  $\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$  при 100 кПа обладают наибольшей адсорбционной активностью. В случае цеолита  $\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$  повышенная адсорбционная активность обусловлена повышенной энергией взаимодействия двухзарядного катиона  $\text{Ca}^{2+}$  с молекулой азота, имеющей значительный квадрупольный момент [22]. В цеолите  $\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$  повышенная энергия адсорбции обусловлена взаимодействием молекулы азота с ионом  $\text{Li}^+$ , имеющим малый радиус 0.060 нм [7]. Сравнение изотерм адсорбции азота на синтезированных цеолитах LSX с изотермой промышленного адсорбента G5000 при 293 К показало, что наиболее близкими по адсорбционной актив-

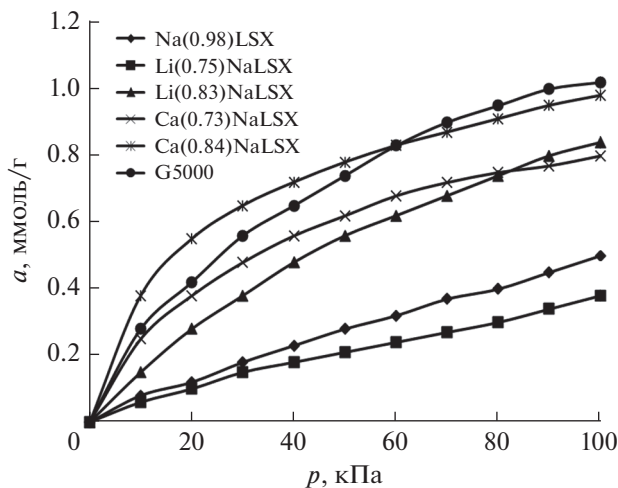


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при температуре 293 К на обменных формах цеолита LSX и адсорбенте G5000.

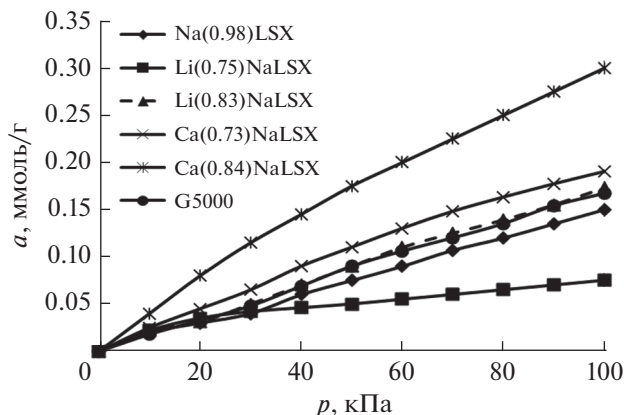


Рис. 3. Изотермы адсорбции кислорода при температуре 293 К на обменных формах цеолита LSX и адсорбенте G5000.

ности образцами являются цеолиты  $\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$  и  $\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$ .

На рис. 3 представлены изотермы адсорбции кислорода на синтезированных обменных формах цеолита LSX при 293 К и адсорбенте G5000.

Из рис. 3 следует, что при 293 К 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  $\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$  при 100 кПа обладает наибольшей адсорбционной активностью. В ряду синтезированных цеолитов LSX повышенная адсорбционная активность цеолита  $\text{Ca}_{(0.84)}\text{NaLSX}$  по кислороду вероятно обусловлена повышенной энергией взаимодей-

ствия двухзарядного катиона  $\text{Ca}^{2+}$  с молекулой кислорода имеющей небольшой квадрупольный момент [21]. Сравнение изотерм адсорбции кислорода на синтезированных LSX цеолитах с изотермой адсорбента G5000 при 293 К показало, что наиболее близким по адсорбционной активности цеолитом является  $\text{Li}_{(0.83)}\text{NaLSX}$ .

Общее сравнение изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных цеолитах LSX с изотермами на цеолите G5000 показывает, что наиболее эффективным образом по комплексу показателей является цеолит LSX в Li-форме со степенью обмена равной 0.83. Однако в условиях повышенных давлений, более эффективным может быть цеолит LSX в Ca-форме со степенью обмена равной 0.84.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы образцы порошкообразного цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности в Na-, Li- и Ca-формах. Исследованы химический состав, рентгенографические, СЭМ, структурные и адсорбционные характеристики обменных форм высокодисперсного цеолита LSX. Установлено, что замена катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  в цеолите LSX на катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$  при объемном заполнении внутрискристаллического пространства парами воды и бензола вызывает изменение значений предельной адсорбции не более чем на 10–15 отн. %. Изучение изотерм адсорбции азота и кислорода на синтезированных обменных формах цеолита LSX в сравнении с изотермами на промышленном адсорбенте G5000 показало, что наиболее эффективным цеолитом по комплексу показателей является цеолит  $\text{Li}_{0.83}\text{NaLSX}$ . Цеолит  $\text{Ca}_{0.84}\text{NaLSX}$  также может быть эффективным адсорбентом в процессах получения кислорода из воздуха в вакуумных условиях.

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями.

Регистрационный номер: АААА-А19-119022290006-2.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080). Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования “Агидель” УФИЦ РАН, в рамках выполнения государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0081).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глупанов В.Н., Шумяцкий Ю.И., Серегин Ю.А. и др. // Получение кислорода и азота адсорбционным раз-

- делением воздуха ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1991. С. 44.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Пер. с англ. М.: Мир, 1976. С. 781.
  3. Bülow M., Shen D.. Sorption kinetics of atmospheric gases on Li, RE (rare earth)-LSX zeolite beads as sorbents for oxygen PVSA processes // Microporous and Mesoporous Materials. V. 105. Iss. 1–2. 15.09.2007. P. 163–169.
  4. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: КолоС. 2009. 183 с.
  5. Kulprathipanja S. Zeolites in industrial separation and catalysis. Wiley. 2010. P. 593.
  6. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высш. шк. 1998. 78 с.
  7. Полинг Л. Природа химической связи / Пер. с англ. под ред. Сыркина А.К. М.: Госхимиздат. 1947. 438 р.
  8. Hutson N.D., Yang R.T. Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li, Ag–X-zeolite / AIChE J. 2000. V. 46. Iss. 11. P. 2305–2317.
  9. Yang R.T., Chen Y.D., Peck J.D. et al. Zeolites containing mixed cations for air separation by weak chemisorption-assisted adsorption / Industrial & Engineering Chemistry Research. 1996. V. 35. № 9. P. 3093–3099.
  10. Патент 5268023 US / Kirner J.F. // Nitrogen adsorption with highly lithium-exchanged X-zeolites with low silicon/aluminum ratio. МКИ В01D 53/04.1993.
  11. Патент US 5174979 / Chien C. Chao // Mixed ion-exchanged zeolites and processes for the use thereof in gas separation. МКИ C01B033/34, В01D053/04. 1992.
  12. Coe C.G. Structural Effects of the Adsorptive Properties of Molecular Sieves for Air Separation // Access in Nanoporous Materials. N.Y.: Plenum Press, 1995. P. 213–229.
  13. Goursot A., Fajula F. // J. Physical Chemistry. 1995. V. 99. № 34. P. 12925–12932.
  14. Rege U.S., Yang R.T. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 1997. V. 36. № 12. P. 5358–5365.
  15. Kazansky V.B., Bulow B.M., Tichomirova E. Specific sorption sites for nitrogen in zeolites NaLSX and LiLSX // Adsorption. 2001. № 7. P. 291–299.
  16. Panezai H., Sun J., Ullah R. Kinetic evaluation of dehydration in  $M_xNa_{96-x}$ LSX ( $M = Li^+, Ca^{2+}$  and  $Ag^+$ ) zeolites and resulting effects on selective adsorption of  $N_2$  and  $O_2$  // Microporous and Mesoporous Materials. 2020. 301. P. 210–233.
  17. 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. V. 60. № 8. P. 903–908.
  18. Павлова И.Н., Гариева Г.Ф., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Фомкин А.А., Школин А.В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li-форм цеолита LSX // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 767–773.
  19. Treacy M.M.J., Higgins J.B. // Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites. Amsterdam: Elsevier. 2001.
  20. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники // М.: Химия. 1984. 592 с.
  21. Патент РФ № 2732199 / Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М., Пулин А.Л., Школин А.В. // “Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации”. МПК G01N7/04 G01N5/02. 14.09.2020. Бюл. № 26.
  22. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость // М.: ВАНХ. 1972. 128 с.
  23. Kington J.L., Macleod A.C. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. № 10. P. 1799–1814.
  24. Тимофеев Д.П. Кинетика адсорбции // М.: Изд-во АН СССР. 1962. 250 с.