

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА ТИПА LTA В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ: ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ****Н.Е. Гордина, Т.Н. Борисова, К.С. Клягина, Р.Н. Румянцев, Д.А. Прозоров**

Наталья Евгеньевна Гордина (ORCID 0000-0002-1067-4688), Татьяна Николаевна Борисова (ORCID 0000-0003-1001-0184)\*, Ксения Сергеевна Клягина (ORCID 0000-0003-3355-3368), Руслан Николаевич Румянцев (ORCID 0000-0002-7763-2028), Дмитрий Алексеевич Прозоров (ORCID 0000-0002-1749-2828)

Лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: gordinane@mail.ru, borisova.tat.n@gmail.com\*, klyagina-2001@mail.ru, rnr86@yandex.ru, prozorovda@mail.ru

*Целью работы явилось установление основных закономерностей влияния использования ультразвука на стадии синтеза в сравнении с гидротермальным способом производства на физико-химические свойства цеолита типа LTA. Главным условием синтеза данного цеолита является наличие прекурсоров, а именно алюминатов и алюмосиликатов натрия кубической сингонии. В качестве сырья для синтеза цеолита использовали метакаолин, твердый гидроксид натрия и оксид алюминия. Ультразвуковую обработку проводили при частоте 22 кГц и амплитудой на конце концентратора 8 мкм в течение 10 мин. Промышленный аналог синтезирован по ТУ 2163-005-21742510-2004. В данной работе для исследования кислотно-основных свойств цеолитных структур в качестве зонда использовали аммиак. Выбор аммиака обусловлен его высокой степенью основности, позволяющей определить не только сильнокислотные центры, но и слабые центры, небольшим размером данной молекулы. Динамическую активность по парам воды при проточной концентрации определяли в проточном режиме. Размер частиц цеолитов измеряли непосредственно с помощью сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что у образца, синтезированного с помощью ультразвука, концентрация обменных катионов натрия больше в 2,5 раза, чем у гидротермального аналога и составляет 80 и 30 мкг-экв/100 г соответственно. Методом термопрограммированной десорбции аммиака определили силу и количество кислотных центров синтезированных цеолитов, для синтезированного цеолита LTA ее значения лежат в пределах 0,06 10<sup>19</sup> ед/м<sup>2</sup>, у промышленного аналога ниже на 5-10% и составляют 0,05 10<sup>19</sup> ед/м<sup>2</sup>. Используя данные кинетики десорбции аммиака при различных скоростях нагрева, были рассчитаны значения энергии активации для десорбции аммиака, результаты лежат в пределах от 18,26 до 74,27 кДж/моль. Исследование кислотно-основных свойств показало более развитую поверхность у цеолита, полученного ультразвуковым методом, что объясняет большую кислотность, энергию активации.*

**Ключевые слова:** цеолит LTA, ультразвуковая обработка, гидротермальное синтез, термопрограммированная десорбция, кислотно-основные свойства

**Для цитирования:**

Гордина Н.Е., Борисова Т.Н., Клягина К.С., Румянцев Р.Н., Прозоров Д.А. Сравнительный анализ свойств цеолита типа LTA в зависимости от метода получения: гидротермальное и ультразвуковое. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 90–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.

**For citation:**

Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Rumyantsev R.N., Prozorov D.A. Comparative analysis of the properties of LTA type zeolite depending on the production method: hydrothermal and ultrasonic. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 9. P. 90–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6633.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF LTA TYPE ZEOLITE DEPENDING ON THE PRODUCTION METHOD: HYDROTHERMAL AND ULTRASONIC

N.E. Gordina, T.N. Borisova, K.S. Klyagina, R.N. Rumyantsev, D.A. Prozorov

Natalya E. Gordina (ORCID 0000-0002-1067-4688), Tatyana N. Borisova (ORCID 0000-0003-1001-0184)\*, Ksenia S. Klyagina (ORCID 0000-0003-3355-3368), Ruslan N. Rumyantsev (ORCID 0000-0002-7763-2028), Dmitriy A. Prozorov (ORCID 0000-0002-1749-2828)

Laboratory for the synthesis, research and testing of catalytic and adsorption systems for the processing of hydrocarbon raw materials, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russian Federation, 153000

E-mail: gordinane@mail.ru, borisova.tat.n@gmail.com\*, klyagina-2001@mail.ru, rnr86@yandex.ru, prozorovda@mail.ru

*The aim of the work was to establish the main parameters of the study of the use of ultrasound at the stage of synthesis in search of the physicochemical properties of the LTA type zeolite with the hydrothermal method of production. A main condition for the synthesis of this zeolite is the presence of precursors, namely aluminates and cubic sodium aluminosilicates. Metakaolin, solid sodium hydroxide and aluminum oxide are used as raw materials for the synthesis of zeolite. Ultrasonic treatment is carried out at a frequency of 22 kHz and a frequency of 8 μm at the end of the concentrator for 10 min. The industrial analogue was synthesized according to TU 2163-005-21742510-2004. In this work, ammonia is used as a probe to study the acid–base properties of zeolite structures. The choice of ammonia is due to the high degree of bases, which makes it possible to determine not only strongly acidic centers, but also to combine centers that determine the size of molecules. Dynamic activity in terms of water parameters at breakthrough concentration is observed in the flow protocol. The particle size of zeolites is measured by scanning electron microscopy. It was found that in the sample synthesized using ultrasound, the concentration of exchangeable sodium cations is 2.5 times higher than in the hydrothermal analogue and is 80 and 30 μg-eq/100 g, respectively. The strength and number of acid sites of the synthesized zeolites were determined by the method of thermally programmed desorption of ammonia. For the synthesized LTA zeolite, its values are in the range of 0.06 1019 U/m<sup>2</sup>, for the industrial analogue it is lower by 5-10% and rarely 0.05 1019 U/m<sup>2</sup>. Using the data on the kinetics of ammonia desorption at various heating rates, the values of activation energy for ammonia desorption were calculated. The results lie in the range from 18.26 to 74.27 kJ/mol. The study of acid-base properties showed a more developed surface of the zeolite obtained by the ultrasonic method, which explains the greater acidity and activation energy.*

**Key words:** LTA zeolite, ultrasonic treatment, hydrothermal synthesis, temperature-programmed desorption; acid-base properties

### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря возможности контроля процесса нуклеации, а также сокращению времени синтеза метод ультразвуковой обработки (УЗО) нашел широкое применение в химической промышленности. Вследствие высвобождения энергии при УЗО улучшается массоперенос, что инициирует такие процессы как зародышеобразование и стимулирование роста кристаллов в растворе, приводящие в итоге к изменению морфологии кристаллов и распределению по размерам [1-3].

Наиболее распространенным способом получения цеолитов различных структур является обычный гидротермальный метод, который имеет

ряд недостатков: высокая стоимость; большой объем стоков промышленных предприятий и расход реагентов [1-5]. Разработка новых способов синтеза, характеризующихся большей экономичностью, является актуальной задачей. Применение новых технологий поможет сбалансировать потребление энергии, уменьшить стоимость производства и увеличить производительность [6-10].

Исходя из пропорциональной взаимосвязи между методом получения алюмосиликатного каркаса и его свойствами, целью работы являлось установление основных закономерностей влияния ультразвука в сравнении с гидротермальным синтезом на физико-химические свойства цеолита LTA.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Таблица 1

Ультразвуковой синтез цеолита типа LTA (далее образец LTA\_УЗО). Для синтеза цеолита LTA использовалось следующее сырье: метакаолин, полученный прокаливанием каолина при 700 °С в течение 4 ч.; твердый гидроксид натрия квалификации «х. ч.» в молярном соотношении, соответствующем реакции



Оптимальные условия синтеза приведены в работах [3, 11, 12].

Ультразвуковая обработка проведена на диспергаторе U100-6/1-1 с частотой колебаний 22 кГц и амплитудой на конце концентратора 8 мкм.

Промышленный аналог, полученный гидротермальным методом (далее образец LTA\_ГТК) (hydrothermal crystallization) (Россия, г. Ярославль, ООО Завод Молекулярных Сит «РЕАЛ СОРБ»). ТУ 2163-005-21742510-2004.

Физико-химические свойства определяли по стандартным методикам в соответствии с рекомендациями, а именно определение концентрации обменных катионов натрия по ГОСТ 3594.3-93, пористости и водопоглощения, истинной плотности, закрытой и общей пористости по ГОСТ 18847-84. Индекс механической прочности на раздавливание, кг/гранулу, определяли в соответствии с ТУ 2163-00521743510-2004.

Динамическую активность по парам воды при проскоковой концентрации, отвечающей точке росы не выше минус 60 °С (г/100г), определяли в проточном режиме из смеси с воздухом при 20-25 °С, атмосферном давлении и объеме загруженного адсорбента 150 см<sup>3</sup>. Скорость паровоздушного потока 6,0±0,2 л/мин при концентрации паров 13-15 мг/л соответственно.

Термопрограммируемая десорбция NH<sub>3</sub> проводилась с помощью дифференциального сканирующего калориметра Setaram DSC 111. В качестве детектора использовали масс-спектрометр (MS, Thermostar от Pfeifer). Подробная методика приведена в работе [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании у образцов LTA\_ГТК и LTA\_УЗО, таких свойств, как истинная и кажущаяся плотности, закрытая, открытая и общая пористости, выяснено, что значения различаются незначительно и располагаются в пределах ошибки эксперимента (табл. 1). Однако, значения водопоглощения и концентрация обменных катионов натрия у образца LTA\_УЗО выше, чем у образца LTA\_ГТК и составляют 31,2±2,2 и 27,3±1,9 мас.%; 80±0,0025 и 30±0,0015 мкг-экв/ 100г, соответственно.

Свойства цеолитов  
Table 1. Properties of zeolite

Показатели		LTA_УЗО	LTA_ГТК
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup>		2,0±0,1	2,1±0,1
Водопоглощение, мас.%		31,2±2,2	27,3±1,9
Кажущая плотность, г/см <sup>3</sup>		1,1±0,1	1,1±0,1
Открытая пористость, об.%		54,4±3,8	54,8±3,8
Общая пористость, об.%		76,7±5,4	77,9±5,5
Закрытая пористость, об.%		22,3±1,6	23,1±1,6
Концентрация обменных катионов Na, мкг-экв/ 100г		80±0,0025	30±0,0015
Точка росы, °С	при 20 °С	-50,0	-45,0
	при 25 °С	-47,0	-42,3
	при 30 °С	-36,5	-31

В табл. 2. приведены показатели динамической активности по парам воды цеолитов LTA\_ГТК и LTA\_УЗО.

Таблица 2

Испытание сорбента на механическую прочность и динамическую активность по парам воды синтезированного и промышленного цеолита типа LTA  
Table 2. Testing of the sorbent for mechanical strength and dynamic activity on water vapor of the synthesized and industrial zeolite of the LTA type

№ цикла сربция (20 °С) – регенерация (450 °С)	Механическая прочность, кг/гранулу		Динамическая активность по парам воды, г/100г сорбента	
	LTA_УЗО	LTA_ГТК	LTA_УЗО	LTA_ГТК
Исх	12,1	11,8	-	-
1	14,1	14,1	19,0	17,1
2	11,5	11,2	20,5	18,2
3	9,0	9,2	19,7	17,5
4	8,1	7,9	19,7	17,7
5	10,6	10,1	19,5	17,3
6	8,3	8,5	19,7	17,5
7	8,4	8,3	19,3	17,0
8	13,0	12,5	19,0	17,1
9	10,8	10,5	19,7	17,7
10	11,6	11,3	18,9	16,9

Значения данного параметра для цеолита LTA\_УЗО меняются незначительно и находятся в пределах от 18,9 до 20,5 г/100 г сорбента, что соответствует ТУ-2163-002-21742510-2004 на аналогичный сорбент (не менее 18 г/100г сорбента) [14]. В то время как динамическая активность по парам воды цеолита LTA\_ГТК ниже на 10% и находится в пределах от 16,9 до 18,2 г/100 г сорбента. Данный факт объясняется тем, что обработка ультразвуком способствует формированию структуры цеолита

типа LTA [15-17], обладающей большей адсорбционной емкостью, чем промышленный аналог. Кроме того, цеолиты исследовались на механическую прочность в зависимости от количества циклов регенерации (табл. 2). Оба образца выдерживают 10 циклов регенерации и значения обоих образцов практически аналогичны, отличия находятся в пределах 5-10%. Это свидетельствует о механической стабильности гранул и пригодности их для промышленного применения.

Повышенную концентрацию обменных катионов натрия, показатели по водопоглощению и пониженную термостабильность для образца LTA\_УЗО можно объяснить влиянием УЗО на структуру цеолита. Так, в правом верхнем углу на рис. 1. отчетливо видна разница поверхности цеолита промышленного (б) и полученного с помощью УЗО (а). На СЭМ-изображениях цеолита LTA\_ГТК присутствует большинство мелких кристаллов неправильной формы с размером 0,1-1 мкм, часть имеет четкую огранку в форме куба с размером от 1,3 до 2,2 мкм, которые вероятнее всего относятся к цеолиту. Также на изображении присутствуют пластины длиной 0,7-1 мкм, которые агрегированы в агрегат 2 мкм, возможно, это остатки алюмината натрия. Цеолит LTA\_УЗО (рис. 1, б) имеет большую часть кристаллов правильной огранки, которые в свою очередь агрегированы в агрегаты с размером от 5 до 20 мкм, и вся поверхность образца усеяна этими частицами, в то время как у промышленного аналога каркас гранулы заполнен.

Данные подтверждаются и разными типами изотерм сорбции паров воды на исследуемых образцах. Как видно из рис. 1, а изотерма адсорбции по парам воды образца LTA\_УЗО характерна для системы адсорбент – адсорбат, когда взаимодействие молекул адсорбата с адсорбентом много меньше межмолекулярного взаимодействия для молекул адсорбата, например, вызванного проявлением водородных связей, и относится к IV типу [18].

В свою очередь изотерма сорбции (рис. 1б) промышленного аналога относится к V типу, который указывает на присутствие наряду с макропорами более или менее существенного объема микропор. Менее крутой начальный подъем кривых изотерм может быть обусловлен моно- и полимолекулярной адсорбцией, что свойственно для адсорбента переходнопористого типа.

Во всех случаях изотермы десорбции и сорбции образуют петлю гистерезиса. При данном относительном давлении точки изотерм, полученных при понижении давления (т. е. при десорбции), лежат выше точек, полученных при повышении

давления (т.е. при адсорбции). Подъем изотерм рассматриваемого типа после прямолинейного участка начинается при относительных давлениях  $p/p_s = 0,1-0,4$ . Точка начала подъема одинакова как для промышленного цеолита LTA\_ГТК, так и полученного в лабораторных условиях с использованием УЗО и соответствует 0,40.

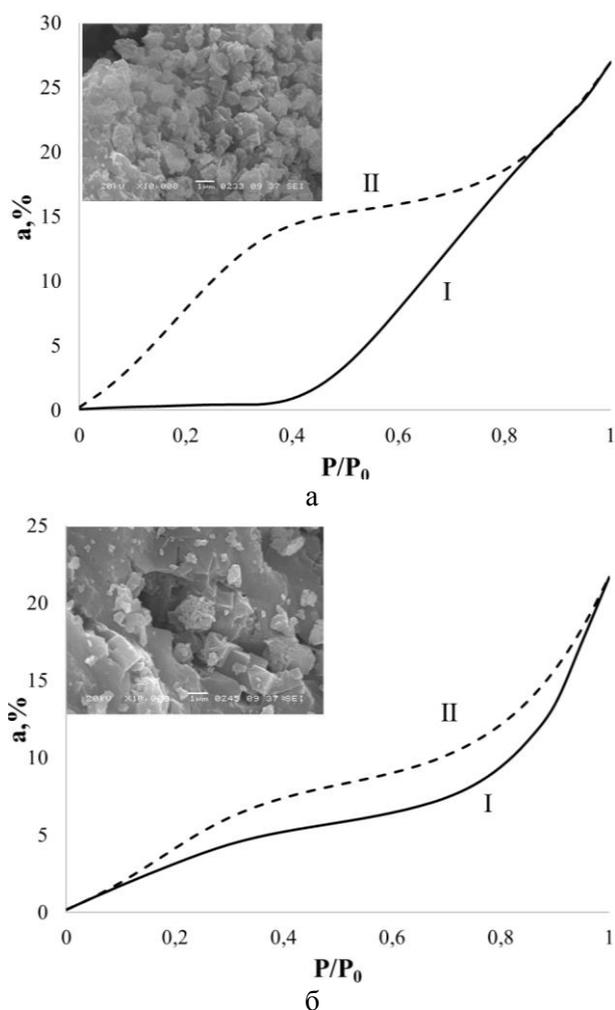


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции воды на гранулированном цеолите: а-LTA\_УЗО, б- LTA\_ГТК. I – сорбция, II– десорбция. На вставке в левом углу показаны СЭМ снимки исследуемых цеолитов

Fig. 1. Water sorption and desorption isotherms on granular zeolite: a-LTA\_USP, b-LTA\_GTK. I - sorption, II - desorption. The inset in the left corner shows SEM images of the studied zeolites

Распределение пор по размерам также свидетельствует о более развитой пористой структуре цеолита LTA\_УЗО (рис. 2). Видно, что объем мезопор гранул цеолита LTA\_УЗО в диапазоне от 4 до 10 нм больше, чем для гранул LTA\_ГТК.

Установлено, что в ТПД-спектрах аммиака, десорбированного с поверхности цеолита типа LTA\_УЗО (табл. 3), присутствуют 5 десорбцион-

ных температурных максимума ( $T_1$ - $T_5$ ). Низкотемпературная область до  $\sim 200$  °С свойственна десорбции физически адсорбированных молекул аммиака, адсорбированного на незамещенных катионных центрах (100-120 °С), а также десорбции аммиака со слабых кислотных центров (150-170 °С) [19, 20]. Высокотемпературная область при 240-500 °С соответствует десорбции аммиака, адсорбированного на средних и сильных кислотных центрах [21, 22].

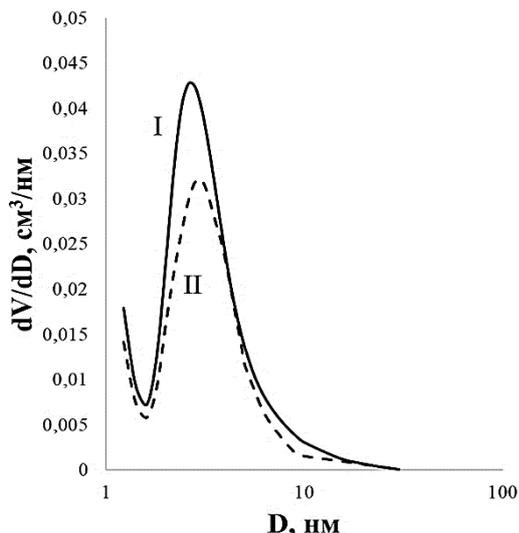


Рис. 2. Распределение пор в гранулированных цеолитах. I – LTA\_УЗО; II – LTA\_ГТК, где D – диаметр пор, dV/dD – объем пор

Fig. 2. Pore distribution in granular zeolites. I – LTA\_USP; II – LTA\_GTK, where D is the pore diameter, dV/dD is the pore volume

ТПД–спектры аммиака, десорбированного с поверхности цеолита типа LTA\_ГТК, также имеют 5 температурных максимумов. Однако значения температурных максимумов ниже на 5-7%, относительно пиков синтезированного цеолита. Это говорит о менее развитой поверхности промышленного аналога и, как следствие, снижение кислотно-основных свойств.

В работе был произведен расчет кислотности каждого центра и определена общая кислотность для обоих цеолитов (табл. 3), для синтезированного цеолита LTA ее значения лежат в пределах  $0,06 \cdot 10^{19}$  ед/м<sup>2</sup>, тогда как у промышленного аналога ниже на 5-10% и составляет  $0,05 \cdot 10^{19}$  ед/м<sup>2</sup>. Данный факт подтверждает, что поверхностные свойства промышленного аналога снижены. При этом на достоверность полученных результатов указывает тот факт, что общая кислотность не зависит от скорости нагрева образцов – все результаты находятся в пределах значений погрешности эксперимента.

Таблица 3

Содержание кислотных центров на поверхности синтезированного цеолита типа LTA и промышленного аналога, определенное методом термoprogramмированной десорбции NH<sub>3</sub>

Table 3. The content of acid sites on the surface of the synthesized zeolite of the LTA type and industrial analog, determined by the method of temperature-programmed desorption of NH<sub>3</sub>

Скорость нагрева $\beta$ , °С/мин	Общая кислотность, ед/м <sup>2</sup>	
	$\sum N_{LTA\_УЗО(i-j)} \cdot 10^{-19}$	$\sum N_{LTA\_ГТК(i-j)} \cdot 10^{-19}$
10	0,0640±0,00640	0,060±0,0060
15	0,0600±0,00600	0,0569±0,00569
20	0,0610±0,00610	0,0540±0,00540
25	0,0636±0,00636	0,0590±0,00590
30	0,0650±0,00650	0,0590±0,00590

Данные по расчету энергий активации для всех кривых ТПД цеолита LTA и промышленного аналога сведены в табл. 4. Стоит отметить, что закономерно прослеживается прямо пропорциональная зависимость между силой кислотных центров и значениями энергии активации [23-25]. Для обоих типов цеолитов в диапазоне температур 50-200 °С значения энергии активации составляют 18-34 кДж/моль (табл. 4). Это соответствует десорбции аммиака из  $\alpha$ -клеток. Дальнейшее повышение значений энергии активации десорбции аммиака до 60-75 кДж/моль связано с удалением аммиака уже из менее доступных  $\beta$ -клеток LTA цеолита [22, 26]. В свою очередь, значения энергии активации для промышленного цеолита LTA\_ГТК ниже на 5-10%. Это говорит о менее развитой поверхности цеолита и его меньшей кислотности, что делает цеолит LTA\_УЗО более предпочтительным для использования в различных химических процессах.

Таблица 4

Кислотные свойства синтезированного цеолита типа LTA и промышленного аналога, полученные десорбцией NH<sub>3</sub>

Table 4. Acid properties of the synthesized LTA type zeolite and industrial analogue obtained by NH<sub>3</sub> desorption

Температурный максимум	$E_{a-LTA\_УЗО}$ , кДж/моль	$E_{a-LTA\_ГТК}$ , кДж/моль
T <sub>1</sub>	19,22±1,18	18,26±1,12
T <sub>2</sub>	26,89±1,87	25,55±1,79
T <sub>3</sub>	33,93±1,786%	32,24±1,69
T <sub>4</sub>	68,65±4,54%	65,21±4,31
T <sub>5</sub>	74,27±2,29%	70,55±2,18

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, обобщая исследование свойств цеолитов LTA\_УЗО и LTA\_ГТК, можно

сделать вывод о положительном влиянии УЗО. Ряд показателей у образцов различаются незначительно и располагаются в пределах ошибки эксперимента. Однако, концентрация обменных катионов натрия у LTA\_УЗО больше в 2,5 раза чем у промышленного аналога, что вызвано влиянием именно способа получения на структуру образующегося цеолита. По данным СЭМ цеолит LTA\_ГТК неправильной формы с размером кристаллов от 0,1 до 2,2 мкм, в свою очередь цеолит LTA\_УЗО представляет собой кристаллы кубической формы размером от 5 до 20 мкм. По характеру изотерм сорбции паров воды можно говорить о мезопористой структуре цеолита LTA\_УЗО. Распределение пор по размерам также свидетельствует о более развитой пористой структуре цеолита LTA\_УЗО. Цеолит, полученный методом УЗО, имеет более развитую поверхность и большую кислотность, тогда как у промышленного аналога ниже на 5-10%.

Следовательно, цеолит LTA\_УЗО, полученный с использованием методов ультразвуковой обработки, не уступает своим аналогам, а в ряде случаев и превосходит его, что делает его использование в качестве сорбента и катализатора более предпочтительным и выгодным.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 21-73-10210. Исследование выполнено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научной аппаратурой ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, грант № 075–15–2021–671).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*This work was supported by the Russian Science Foundation grant no. 21-73-10210. The study was carried out using the resources of the Center for the Collective Use of Scientific Equipment of the ISUCT (with the support of the Ministry of Education and Science of Russia, grant No. 075-15-2021-671).*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Хмылова О.Е., Солоникина С.Г., Кульпина Ю.Н. Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакеолина с использованием ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 70–76. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5463. Gordina, N.E., Prokof'ev, V.Yu., Khmylova, O.E., Soloninkina, S.G., Kul'pina, Yu.N. Synthesis of the granulated low-modulus zeolites from a metakaolin using ultrasonic treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 11. P. 70–76. DOI: 10.6060/tcct.20165911.5463.
2. Mubashir M., Fong Y.Y., Keong L.K., Ting S.S. CO<sub>2</sub> Adsorption Study Using Deca-Dodecyl 3 Rhombohedral (DDR3) Zeolite Synthesized Via Ultrasonic Irradiation Coupled with Hydrothermal Heating Method. *Procedia Eng.* 2016. 148. P. 122–127. DOI: 10.1016/J.PROENG.2016.06.492.
3. Askari S., Halladj R. Ultrasonic pretreatment for hydrothermal synthesis of SAPO-34 nanocrystals. *Ultrason. Sonochem.* 2012. 19. P. 554–559. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2011.09.006.
4. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низкомолекулярных цеолитов из метакеолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M. Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation and ultrasonic treatment. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 7. P. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725
5. P'in A.A., Smirnov N.N., Rummyantsev R.N., Ivanova T.V., P'in A.P. Mechanochemical synthesis of zinc oxides with the use of liquid and gaseous media. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. 87(10). P. 1412–1416. DOI: 10.1134/S1070427214100036.
6. Sadeghpour P., Haghghi M., Khaledi K. High-temperature efficient isomorphous substitution of boron into ZSM-5 nanostructure for selective and stable production of ethylene and propylene from methanol. *Mater. Chem. Phys.* 2018. 217. P. 133–150. DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.06.048.
7. P'yin A.A., Rummyantsev R.N., Zhukov A.B., P'yin A.P. Mechanochemical synthesis of iron-molybdenum catalyst for formaldehyde synthesis. *Nanotechnol. in Russia.* 2016. 11 (9-10). P. 569–578. DOI: 10.1134/S1995078016050086.
8. Prozorov D.A., Afineevskii A.V., Knyazev A.V., Sukhachev Y.P., Sukhacheva M.D. Deactivation of Supported Nickel-Based Hydrogenation Catalysts with Sulfide Ions. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. 93 (11). 2158–2162. DOI: 10.1134/S0036024419110220.
9. Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinityn A.P., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rummyantsev R.N. Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents. *J. Solid State Chem.* 2022. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
10. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. Natural mechanisms of mechanochemical interactions in oxide powders. *Glass Ceramics.* 2014. 71(1-2). P. 10–14. DOI: 10.1007/s10717-014-9605-2.
11. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petukhova N.V., Gazakhova S.I., Khmylova O.E. Use of Ultrasonic Processing at Early Stages of LTA Zeolite Synthesis from Metakaolin. *Glass Ceram.* 2016. 73. 9. P. 334–337. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.05.008.
12. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petukhova N.V., Gazakhova S.I., Khmylova O.E. Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin. *Ultrason. Sonochem.* 2016. 33. P. 210–219. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2016.05.008.

13. **Gordina N.E., Borisova T.N., Klyagina K.S., Astrakhantseva I.A., Pyin A.A., Romyantsev R.N.** Investigation of NH<sub>3</sub> Desorption Kinetics on the LTA and SOD Zeolite Membranes. *Membranes*. 2022. 12. P. 147. DOI: 10.3390/membranes12020147.
14. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Il'in A.P.** Extrusion Molding of Sorbents Based on Synthesized Zeolite. *Glass Ceram.* 2005. 62. P. 282-286. DOI: 10.1007/S10717-005-0092-3.
15. **Aghamohammadi S., Haghighi M., Ebrahimi A.** Pathways in particle assembly by ultrasound-assisted spray-drying of kaolin/SAPO-34 as a fluidized bed catalyst for methanol to light olefins. *Ultrason. Sonochem.* 2019. 53. P. 237–251. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2019.01.009.
16. **Yit Siew Ng T., Leng Chew T., Fong Yeong Y.** Synthesis of small pore zeolite via ultrasonic-assisted hydrothermal synthesis. *Mater. Today. Proc.* 2019. 16. P. 1935–1941. DOI: 10.1016/J.MATPR.2019.06.071.
17. **Zhuang S., Hu Z., Huang L., Qin F., Huang Z., Sun C., Shen W., Xu H.** Synthesis of ZSM-5 catalysts with tunable mesoporosity by ultrasound-assisted method: A highly stable catalyst for methanol to propylene. *Catal. Commun.* 2018. 114. P. 28–32. DOI: 10.1016/J.CATCOM.2018.06.001.
18. **Maier W.M.** Molecular Sieves: Society of Chemical Industry. London. 1968. 10 p.
19. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y.N.** Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. 129. P. 1415-1427. DOI: 10.1007/s10973-017-6357-6.
20. **Shu Y., Ma D., Xu L.** Methane dehydro-aromatization over Mo/MCM-22 catalysts: a highly selective catalyst for the formation of benzene. *Catal. Lett.* 2000. 70. P. 67–73. DOI: 10.1023/A%3A1019079603279.
21. **Deng C., Zhang J., Dong L., Huang M., Li B., Jin G., Gao J., Zhang F., Fan M., Zhang L.** The effect of positioning cations on acidity and stability of the framework structure of Y zeolite. *Sci. Rep.* 2016. 6. P. 23382. DOI: 10.1038/srep23382.
22. **Miki N., Shinji N., Naonobu K.** IRMS-TPD of ammonia for characterization of acid site in b-zeolite. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. 82. P. 105–112. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.03.002.
23. **Xiang L., Hai-fu G., Hua-ming C.** Determination of the Activation Energy for Desorption by Derivative Thermogravimetric Analysis. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2006. 24. P. 907-914. DOI: 10.1260/026361707781421960.
24. **Нечаев Ю.С.** О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. *УФН*. 2006. 176 С. 581–610. DOI: 10.3367/UFNR.0176.200606b.0581. **Nechaev Yu.S.** On the nature, kinetics and limiting values of hydrogen sorption by carbon nanostructures. *Phys. Usp.* 2006. 49:6. 563-591. DOI: 10.3367/UFNR.0176.200606B.0581.
25. **Holba P., Šesták J.** Imperfections of Kissinger evaluation method and crystallization kinetics. *Glass. Phys. Chem.* 2014. 40. P. 486–495. DOI: 10.1134/S1087659614050058.
26. **Deng C., Zhang J., Dong L., Huang M., Li B., Jin G., Gao J., Zhang F., Fan M., Zhang L., Gong Y.** The effect of positioning cations on acidity and stability of the framework structure of Y zeolite. *Sci. Rep.* 2016. 6. 23382. DOI: 10.1038/srep23382.

Поступила в редакцию 07.04.2022

Принята к опубликованию 21.06.2022

Received 07.04.2022

Accepted 21.06.2022