

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА

(ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ)

В. Я. Николина, И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1088
Структура и состав цеолитов. Классификация	1089
Пути получения искусственных цеолитов	1092
Сорбционные свойства цеолитов	1097
Разделение смесей при помощи молекулярных сит	1102
Способы изменения избирательной способности цеолитов	1104
Возможности применения молекулярных сит в технике	1107

ВВЕДЕНИЕ

Поглотительные свойства сорбентов зависят в основном от химической природы и величины поверхности, структуры и распределения пор по их эффективным радиусам.

Адсорбционный потенциал, определяющий величину адсорбции, может в значительной степени изменяться в зависимости от геометрической формы внутренней поверхности. В узких порах, зазорах или щелях молекулярного размера, вследствие наложения полей противоположных стенок, наблюдается значительное увеличение адсорбционного потенциала¹. Этот эффект проявляется тем сильнее, чем мельче поры адсорбента. Доступная адсорбционная поверхность адсорбента зависит также от размеров молекул адсорбируемого вещества, часть наиболее тонких пор может оказаться недоступной для больших молекул. При этом наблюдается так называемый эффект ультрапористости.

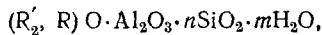
Уже давно известно, что некоторые сорбенты обладают порами, диаметры которых приближаются к молекулярным размерам. В такие тонкие поры могут проникать молекулы лишь очень небольших размеров; для более крупных молекул они недоступны. Это явление Мак-Бэн назвал персорбицией².

Некоторое количество тонких пор имеется и в активированном угле, силикагеле и других технических сорбентах, поэтому на каждом из них проявляется в той или иной степени эффект ультрапористости. Величина поверхности, вычисленная по изотермам сорбции газов или красителей, всегда является функцией размера молекул адсорбируемого вещества.

Адсорбенты с тонкими порами можно рассматривать как молекулярные сита. Соизмеримость сечения этих пор с величиной молекул позволяет производить разделение газовых и жидких смесей, используя разницу в размере и форме составляющих молекул. Такие сорбенты обладают способностью отсеивать молекулы разных размеров (этому обязан своим возникновением термин «молекулярные сита»)^{3, 4, 5}.

К таким молекулярным ситам относятся цеолиты, сарановые угли, пористые стекла и др.

Цеолиты представляют собой полигидраты алюмосиликатов, состав которых в общем виде может быть выражен формулой



где R' — одновалентный катион (Na^+ , K^+ , Li^+), а R — двухвалентный (Ca^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.). Если из кристаллов цеолита удалить воду, то вместо нее могут адсорбироваться другие вещества.

Молекулярно-ситовые свойства цеолитов известны еще с 1925 г.², когда Вейгель и Штейнгофф⁶ открыли способность минерала шабазита к избирательной сорбции. Они обнаружили, что пары воды, метилового и этилового спиртов, муравьиной кислоты адсорбируются на шабазите быстро, тогда как ацетон, эфир, бензол совершенно им не поглощаются. Однако практически для разделения смесей природные цеолиты не применялись.

Кроме шабазита известны другие природные цеолиты, обладающие свойствами молекулярных сит (фаязит, гмелинит, морденит), но месторождения их сравнительно редки и небогаты.

В течение последних 20 лет за рубежом разработаны методы получения синтетических цеолитов. В настоящее время они производятся в промышленном масштабе фирмой Linde Air Products Co (США).

В обзоре по сорбционным процессам за 1957 г.⁷ было отмечено, что введение в практику синтетических «молекулярных сит» — одно из наиболее важных достижений для целей использования явления адсорбции за последнее десятилетие.

Внедрению молекулярных сит в промышленное производство предшествовала длительная исследовательская работа. Больше всего исследований в этой области было проведено в Англии школой Р. М. Баррера, автора первых патентов на изготовление синтетических цеолитов и применение их для разделения смесей.

СТРУКТУРА И СОСТАВ ЦЕОЛИТОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ

Цеолиты, как и многие силикаты, построены из тетраэдров SiO_4^{4-} . Сочленяясь между собой общими ионами O^{2-} , эти тетраэдры образуют сложные комплексные анионные радикалы^{8, 9}. В алюмосиликатах часть ионов Si^{4+} всегда бывает замещена ионами Al^{3+} , благодаря чему решетка их обладает некоторым остаточным отрицательным зарядом. Катионы, компенсирующие остаточную отрицательную валентность анионных каркасов, располагаются во внутренних полостях решетки, чем и обусловлены ионообменные свойства цеолитов¹⁰. В строении решетки цеолитов участвуют обычно катионы с большим ионным радиусом и низким зарядом, как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , изредка Rb^+ и Cs^+ . Соотношение между Al и Si в решетке может меняться, но на каждый ион Al^{3+} приходится один одновалентный катион, компенсирующий избыточный отрицательный заряд.

Структура кристалла цеолита определяется величиной сил, действующих в трех взаимноперпендикулярных направлениях в анионном скелете. Если в анионном скелете решетки три взаимноперпендикулярных силы равнозначны, то кристаллы образуют устойчивую трехмерную структуру пространственной сетки. Если в анионном скелете силы решетки больше в двух направлениях, чем в третьем, образуется решетка, имеющая слоистую структуру и, наконец, если связи в решетке в двух направлениях слабее, чем в третьем, то решетка цеолита обладает «волокнистой» или «цепочечной» структурой. По этим признакам цеолиты могут быть разделены на 3 группы^{11, 12}: 1) кристаллы с жесткой решеткой, 2) слоистые и 3) полужесткие. Особенностью всех цеолитов является наличие в них слабо удерживаемых молекул воды, которая при определенных условиях может быть обратимо удалена или замещена

молекулами некоторых других веществ. В отличие от кристаллизационной воды, цеолитная вода при нагревании удаляется не скачками, а постепенно¹³. Для цеолитов характерно наличие внутренних каналов, соединяющихся между собой и создающих возможность для продвижения воды и некоторых других «посторонних» молекул.

Все цеолиты, применяемые в качестве молекулярных сит (шабазит, фаязит, морденит и др.) обладают жестким трехмерным каркасом, образованным кольцами из тетраэдров SiO_4 и AlO_4 и не деформирующими-ся при обезвоживании¹⁴⁻¹⁷. Например, у минерала фаязита, отличаю-щегося наибольшей сорбционной ем-костью, прочная кубическая решетка включает большие многогранные пусто-ты или «суперклетки». Эти клетки по форме приближаются к шару, у кото-рого срезаны верхушки, причем периметром каждого среза является мно-гочисленное кольцо тетраэдров¹⁸.

На рис. 1 представлена структура, показывающая расположение гексагональных призм, характерное для ша-базита. На рис. 2 взаимное наложе-ние кубо-октаэдров, характерное для фаязита¹⁹.

К группе с полужесткой структурой относятся «волокнистые» цеолиты (группа натролита), образуемые цепочками тетраэдров $(\text{Si}-\text{Al})-\text{O}$ ²⁰.

При обезвоживании в них происходит смещение атомов около проме-жуточков, содержащих воду, но длина цепочки заметно не сокращается. В цеолитах группы гейландита (гейландит, филлипсит и др.) плоские слои решетки разделены молекулами воды и катионами, связывающими анионные слои. Процесс обезвоживания слоистых цеоли-тов сопровождается значительным сокращением объема в одном на-правлении. В волокнистых и сло-истых цеолитах сорбция про-текает гораздо слабее, чем в цео-литах с жесткой решеткой: они способны окклюдировать только полярные молекулы, как H_2O или NH_3 , увеличиваясь при этом в объеме.

Ниже приведены некоторые данные относительно природных цеолитов, обладающих свойствами молекулярных сит (табл. 1).

Основной ячейкой решетки «молекулярных сит» Линде яв-ляется кубо-октаэдр. В адсорбен-тах Линде типа А кубо-октаэдры связаны в шестикратной коорди-нации, в адсорбентах типа Х — в тетраэдральной, подобно структуре алмаза^{8, 21} (табл. 2).

Наиболее открытой структурой обладает синтетический цео-лит, аналогичный минералу фаязиту (молекулярное сите 13 X). При помощи электронной микроскопии установлено, что порошок его имеет форму кубиков²³. Из натриевой формы фаязита путем катионообмена с солями калия, аммония, метиламинов, магния, кальция, стронция, ба-

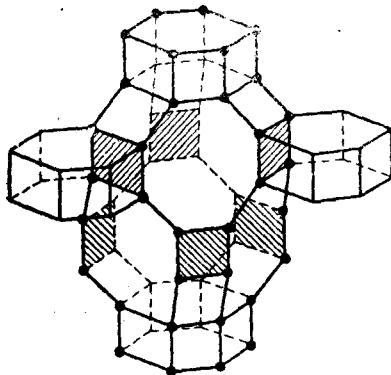


Рис. 1. Расположение гексагональных призм, характерное для шабазита

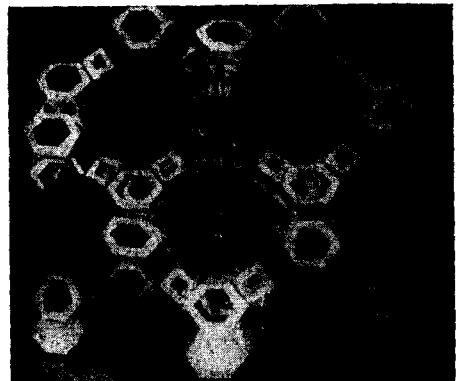


Рис. 2. Взаимное наложение кубо-октаэдров, характерное для фаязита

ТАБЛИЦА 1

Характеристика некоторых природных молекулярных сит

Свойства	Шабазит	Гемелинит	Левинит	Фаязит	Морденит	Ссылка на литературу
Приблизительный химический состав	$(\text{Ca}, \text{Na}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2, \text{Ca}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Na}_2, \text{Ca}) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$(\text{Ca}, \text{K}_2; \text{Na}_2) \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6,6\text{H}_2\text{O}$	22
Система	Тригональная	Псевдотригональная	Тригональная	Кубическая	Моноклинническая	22
Форма кристаллов	Ромбоэдры	Гексагональные, иногда тригональные	Ромбоэдры	Октаэдры		8
Удельный вес	2,08—2,16		2,09—2,66	1,92	2,15	8
Твердость	4—5			5	4—5	8
Объем, занимаемый водой, $\text{cm}^3/\text{г}$	0,214	0,211	0,184	0,281	0,135	22
Месторождение	Чехословакия, Исландия, Австралия (близ Мельбурна)	Районы вулканической деятельности		Очень редок. Встречается близ Бадена	Морден-Кингс (США)	8

ТАБЛИЦА 2

Характеристика некоторых синтетических молекулярных сит

Адсорбент	Размер ячейки, Å	Свободный диаметр наибольшей клетки	Тип "окна", соединяющего наибольшие клетки	Свободный диаметр наименьших "окон", Å	Наибольшие молекулы, проникающие в дегидратированный кристалл	Число молекул, помещающихся в самой большой клетке	Свободный объем пор (cm^3/cm^3 кристалла)
Шабазит, кальциевая форма	$a=13,78, c=14,97$ (гексагон.)	$7,5+11,2$ (продолгов. клетка)	8-членные кольца по 6 на клетку	3,9 в клетке 6 окон	Норм. парафины ($d=4,9$ Å)	$12-14 \text{ H}_2\text{O}$ $6 \text{ Å}; \text{N}_2; \text{O}_2$	0,46
Синтетический цеолит Линде 5 Å	12,27 (куб)	$\sim 11,8$	То же	$\sim 4,2;$ 6 окон в клетке	То же	$\sim 29 \text{ H}_2\text{O}; 12 \text{ Å};$ O_2	0,46
Синтетический адсорбент, близкий к фаязиту	24,8 (куб)	~ 12	12-членные кольца: 4 на клетку	$9-10 \text{ Å}$ (4 на клетку)	Легко окклюдируются <i>n</i> -, <i>i</i> - и неопарафины, ароматика, нафтены. Наибольшая молекула не определена	$32 \text{ H}_2\text{O}$ $17+19 \text{ Å}, \text{N}_2, \text{O}_2$ $\sim 4,5 \text{ n-C}_5\text{H}_{12}$ $\sim 2,8, \text{i-C}_8\text{H}_{18}$ $\sim 5,4 \text{ C}_6\text{H}_6$ $\sim 4,1 \text{ циклогексана}$	0,53

рия и др. были изготовлены соответствующие производные (кальциевая форма фаязита представляет собой молекулярное сито 10 Å). Натриевая форма характеризуется составом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,67\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, где m может изменяться в зависимости от влажности воздуха. По данным Баррера и Сэтерленда²⁴ кристаллы фаязита (при относительном давлении $P/P_0 = 0,25$) поглощают количество вещества (в пересчете на жидкость), приближающееся к половине объема адсорбента (от 0,54 для азота до 0,41 для изо-октана) число молекул, окклюдируемых одной ячейкой фаязита размерами в 24,8 Å, колеблется от 254 (вода) до 22 (изо-октан).

Состав цеолитов может меняться даже в пределах одного месторождения за счет частичного замещения одних катионов другими и изменения соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, которое, например, у шабазита может колебаться от 1 : 2,3 до 1 : 6^{17, 25}.

Цеолиты, применяемые в качестве молекулярных сит, отличаются большим относительным объемом, занимаемым межрешеточными полостями. Баррер^{22, 26} приводит следующие величины межрешеточного объема в % от общего объема цеолита:

фаязит	56	левинит	40
шабазит	47—50	морденит	28—33
гмелинит	50		

Значительный межрешеточный объем и определяет большую сорбционную емкость молекулярных сит. Устойчивая пространственная решетка цеолитов этого типа позволяет им переносить продолжительное нагревание под разрежением при 300—450° без заметных структурных изменений. Такая откачка применяется для удаления интракристаллической воды перед применением минерала в качестве сорбента.

Согласно классификации Баррера²², молекулярные сита в зависимости от минимального поперечного сечения каналов делятся на 4 категории:

Класс А (фаязит) характеризуется наибольшим размером сечения каналов, легко поглощает нормальные и изопарафины (вплоть до изо-октана) и все молекулы, окклюдируемые последующими классами; свободный диаметр каналов приблизительно 12 Å^{27*}.

Класс В (шабазит, гмелинит, синтетический цеолит $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) имеет минимальное поперечное сечение каналов ~4,9 Å, не поглощает изо-парафинов и ароматических углеводородов, быстро сорбирует метан, этан и молекулы меньшего размера, медленно поглощает нормальные парафины от пропана до гептана²⁹.

Класс С (натрийморденит) не поглощает углеводородов жирного ряда выше этана, метан и этан окклютирует медленно, N_2 , CO , H_2O и молекулы меньшего сечения — довольно быстро.

Класс D. (левинит, калийморденит) характеризуется минимальным поперечным сечением каналов ≈3,8 Å, окклютирует азот и молекулы меньшего сечения; аргон, HCl , NH_3 поглощает медленно; практически не поглощает углеводородов и их производных.

ПУТИ ПОЛУЧЕНИЯ ИСКУССТВЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Переходя к рассмотрению методов получения синтетических молекулярных сит, нужно коснуться происхождения природных цеолитов. Полагают³⁰, что они образуются в результате длительного минерализующего действия растворов (так называемых гидротерм) на породы

* В одном из патентов есть сведения о том, что обезвоженный под разрежением при 250° фаязит применяется для отделения молекул с эффективным диаметром ~14 Å от молекул большого сечения²⁸.

при повышенных температурах (100 — 350°) и относительно высокой щелочности. Шабазит чаще всего обнаруживается в пустотах базальтов, отлагается в устьях некоторых горячих источников. Гемелинит находят во многих районах проявления вулканической деятельности. Богаче других месторождения морденита: его в значительных количествах находят среди базальтов в Морден-Кингс (США).

Методы синтетического получения цеолитов большей частью имитируют природные геохимические процессы, так как установлено, что цеолиты и глины образуются в среде перегретых водных растворов под давлением^{31, 32, 33}.

В лабораторных условиях для гидротермального синтеза цеолитов применяются небольшие автоклавы из нержавеющей стали; в некоторых случаях внутрь вставляют серебряный сосуд^{31, 34—40}. Исходным материалом чаще всего служит раствор алюмината натрия и водная суспензия кремневой кислоты с некоторым количеством щелочи⁴¹. Из смеси получают алюмосиликатный гель нужного состава. Навеску геля вводят в автоклав, добавляют воду, иногда некоторый избыток щелочи, герметически закрывают и помещают автоклав в воздушный терmostат с обогревом. После необходимой выдержки автоклав охлаждают, промывают продукт водой при $\sim 100^\circ$ и высушивают; перед проверкой адсорбционных свойств цеолит прогревают под разрежением при 350° в течение нескольких часов.

В процессе проведения многочисленных синтезов проверялось влияние таких факторов, как температура, продолжительность реакции, щелочность среды, качество исходного геля, окклюзия солей. Температура кристаллизации цеолита изменялась в широких пределах от 60 до 450° ³¹. Для образования морденита, например, найдена оптимальная температура 265 — 295° ⁴¹; минерал, подобный шабазиту, был получен при 150° ²⁵.

Продолжительность реакции может изменяться в очень широких пределах: алюмосиликаты щелочных металлов кристаллизуются довольно быстро, иногда в течение нескольких часов, а гели, содержащие в качестве катионов кальций или барий,— медленно, иногда на протяжении недель³¹. В некоторых случаях (кристаллизация морденита в сильно щелочной среде) через сутки получается хороший выход цеолита, а через 2 суток наблюдается рекристаллизация с образованием другой, более устойчивой в данных условиях фазы.

В статье о гидротермальном синтезе алюмосиликатов калия Баррер и Бэнгем⁴² указывают, что время, необходимое для кристаллизации с высоким выходом, увеличивалось с понижением температуры реакции. При 300° и выше требовалось не более 16 часов, но для некоторых кристаллизаций при температурах ниже 150° нужно было 3—4 суток.

Считалось, что для образования сильно гидратированных веществ, к каким принадлежат цеолиты, требуется значительная плотность водяных паров, поэтому повышенное давление благоприятствует синтезу. Давление в автоклавах доводилось до нескольких сот атмосфер, а поскольку температура в них была ниже критической температуры воды, то вода в жидком состоянии всегда присутствовала и действовала как минерализатор. Исследователи отмечают, что кристаллы часто выделялись очень медленно и, образовавшись, уже больше не росли³⁰.

Успех гидротермальной кристаллизации в значительной мере зависит от условий подготовки алюмосиликатного геля. При изучении синтеза морденита в лаборатории Баррера⁴¹ изучил влияние условий обезвоживания кремнегеля на выход цеолита. Независимо от скорости упаривания на водяной бане им получены хорошие выходы морденита. Сушка при температурах выше 110° делает алюмосиликатный гель нерастворимым и ведет к неудовлетворительной кристаллизации. Позже Баррер и Бэнгем⁴² отказались от упаривания воды, так как было обнаружено, что

это предварительное старение задерживает кристаллизацию при температурах ниже 200° (на синтезе морденита она не отражалась, так как этот минерал кристаллизуется выше 200°). Однако влияние сушки геля не ощущалось, когда гидротермальная кристаллизация проводилась при высокой температуре (свыше 350°) или в сильно щелочной среде⁴³.

Щелочность играет особо важную роль при гидротермальной кристаллизации цеолитов, так как кристаллы их лучше растут при pH раствора порядка 8—12. На этом основании Баррер и его сотрудники при синтезе алюмосиликатов придерживались отношения

$$\frac{(R^{2+}, R_2^+) \cdot O}{Al_2O_3} = 1;$$

при меньшей щелочности образуются алюмосиликаты слоисто-решетчатой структуры типа каолина или монтмориллонита³¹. При пониженной щелочности, вероятно, вследствие недостаточной растворимости геля, кристаллизация замедляется, кристаллов образуется меньше и они мельче⁴¹. На основании многочисленных опытов Баррер пришел к выводу, что в гидротермальных реакциях pH является такой же важной переменной, как температура и состав. В лабораторных экспериментах величина pH чаще всего колебалась от 8 до 10,5. При синтезе морденита увеличение pH сверх 10,0 способствует рекристаллизации в анальцит⁴³.

В табл. 3 приведены некоторые экспериментальные данные Баррера по получению морденита⁴¹.

В табл. 4 указаны условия опытов, при которых Баррером и Бейгнем был получен калиевый шабазит⁴².

Сравнение рентгенограмм синтезированных образцов с рентгенограммой природного шабазита, переведенного катионным обменом в калиевую форму, показывает, что наиболее кремнистые образцы (примерный состав $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4,15 SiO_2 \cdot 4,4 H_2O$) ближе всего подходят к структуре природного шабазита.

Часто наблюдается, что молекулы солей $NaCl$, KCl , KBr , $BaCl_2$ и т. д., присутствующих в высокой концентрации в маточном растворе, входят во внутренние каналы растущих кристаллов в качестве наполнителей, способствуя образованию очень открытой алюмосиликатной ре-

ТАБЛИЦА 3
Состав геля: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 10,9 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$

Условия реакции		pH холодного маточного раствора после реакции	Продукт реакции
температура, °C	продолжительность		
~295	2 суток	~10	Хороший выход морденита и немного анальциита
~290	То же	9,5—10	Морденит, некоторое количество анальциита
~295	»	~9	Отличный выход морденита
~295	»	~7,5	Морденит, некоторое количество анальциита. Плохо выкристаллизовался
~280	»	10—10,5	Редкие кристаллы морденита, покородированы. Некоторое количество анальциита
~290	1 сутки	~10,5	Хороший выход морденита и немного анальциита
~280	17 часов	—	Хороший выход морденита

ТАБЛИЦА 4
Состав исходного геля $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$

Температура, °C	pH	n	Продукт реакции
150	>10,5	1—2	Умеренный выход цеолита состава $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$
150	>10,5	3	Умеренный выход указанного цеолита или шабазита (в зависимости от щелочности)
150	>10,5	4—6	Хороший выход шабазита
85	>10,5	7—8	Хороший выход филипсита $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 3H_2O$ и шабазита

шетки. Такие «посторонние» молекулы иногда могут быть удалены из решетки без ее разрушения³¹ путем гидротермальной экстракции водой.

Это наблюдение было использовано Баррером^{30, 44, 45} для получения нового материала, обладающего молекулярно-ситовыми свойствами, из анальцита или алюмосиликатного геля с применением хлорида или бромида бария в качестве минерализатора. Некоторые данные наиболее удачных опытов сведены в табл. 5. Растиртый в порошок исходный минерал или гель хорошо перемешивали с твердым хлористым барием (от $\frac{1}{2}$ до $1\frac{1}{2}$ объема на объем минерала), а затем добавляли воду в количестве от $\frac{1}{2}$ до 1 объема твердых солей. Рекомендуется применять насыщенные или почти насыщенные растворы бариевых солей. Аналогичный обмен может быть проведен и с кальцием⁴⁶.

Полученные в результате синтеза образцы нового минерала после экстракции избытка солей водой были сильно гидратированы и обладали мощной трехмерной решеткой, сходной с решетками морденита и шабазита⁴⁴. Исследование адсорбционных свойств нового минерала (по поглощению веществ с различным размером молекул) подтвердило, что он относится к классу шабазита. Особое средство проявляет этот цеолит к полярным газам, так как даже при 300° энергично поглощает аммиак.

Следовательно, молекулярные сита могут быть получены не только путем прямого синтеза, но и рекристаллизацией некоторых минералов в концентрированных растворах солей.

Американский исследователь Сэнсел⁴⁷ рекомендует при гидротермальном синтезе гидратированного алюмосиликата, соответствующего молекулярному ситу 4A, придерживаться стехиометрического соотношения компонентов согласно формуле $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (допускается небольшой избыток щелочи), температуры в пределах 65—160° (лучше всего 105—140°) и продолжительности реакции от 4 до 24 часов. Весовое количество воды должно составлять 80—90% всей загрузки автоклава. Оптимальная температура дегидратации 150—315°. Путем 3-кратной обработки концентрированным раствором $CaCl_2$ (5N) при температуре кипения до 80% катионов натрия заменяется кальцием и полученный ранее цеолит переводится в адсорбент типа молекулярного сита 5Å.

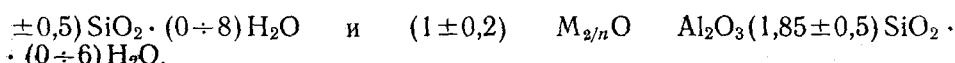
К этому же режиму приближается способ получения молекулярных сит, описанный в патенте Мак-Кормика и Уэстерленда⁴⁸, согласно которому раствор, содержащий ионы силиката, алюмината и металла нагревают до 80—100°, хорошо перемешивают и выдерживают не менее 5 часов до образования кристаллической решетки цеолита. Так были изготовлены молекулярные сита состава $(0,9 \pm 0,2) M_{2/n} O \cdot Al_2O_3 (2,5 \pm$

ТАБЛИЦА 5
Условия гидротермального синтеза баритового цеолита⁴⁵

№ п.п.	Алюмосиликатный компонент	Условия гидротермальной обработки	Температура, °C	Выход минерала
1	Природный анальцит	5 последовательных обработок свежими порциями BaCl_2 и H_2O , по 12 часов каждая	270	отличный
2	Синтетический анальцит $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6 обработок BaCl_2 и водой по 24 часа каждая	210	отличный
3	Алюмосиликатный гель $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Нагревание в течение 6 суток с одной нагрузкой H_2O и BaCl_2	180	отличный
4	Гель $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Нагревание в течение 3 суток с BaCl_2 и H_2O	235	хороший
5	Гель $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	То же	270	умеренный
6	Синтетический анальцит	Две последовательные обработки свежими порциями H_2O и BaBr_2 в течение 48 и 30 часов	205	отличный
7	Гель $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1 сутки нагрева с конц. раствором BaCl_2 при 210°, затем 2 суток при 197°	210—197	хороший

Условия экстракции

Продукт оп. № 3	Соотношение вода : минерал	Число экстракций	Условия экстракции
2 7	15 : 1 15 : 1	10 7	24 часа каждая; при 210° 36 часов каждая; при 208°



В патенте Мильтона⁴⁹ описано получение алюмосиликата типа 4A состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,85 \text{SiO}_2 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$ путем прогрева при ~100° в течение периода от 15 мин. до 90 час., обогащенного глиноземом алюмосиликатного геля, полученного из смеси растворов NaAlO_2 , Na_2SiO_3 и NaOH . Таким же путем из гелей с повышенным содержанием кремнекислоты и щелочи был изготовлен цеолит типа X ориентировочного состава $0,9 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6,1\text{H}_2\text{O}$, приближающийся по составу к минералу фаязиту.

При сравнении структур синтетических и природных цеолитов методом рентгенографии порошков наблюдалось прекрасное совпадение, например, между промежутками и порядком интенсивности линий для природного морденита, синтетического Na-морденита и Na-морденита, приготовленного путем катионаобмена⁴¹. Полного совпадения в таких случаях ожидать нельзя, так как в природных образцах возможны случайные включения и частичное замещение катионов.

С 1949 г. начато экспериментальное изучение синтеза цеолитов в исследовательской лаборатории фирмы Линде, где синтезировано большое число цеолитов и, в частности, цеолит «X» химического состава $M^{36}/n [(AlO_2)_{86} (SiO_2)_{106}] \cdot 267 \text{H}_2\text{O}$ (где n — валентность катиона), по строению решетки близкий к фаязиту⁵⁰. В этой же лаборатории синтезирован новый цеолит кубической системы, состав ячейки которого изображается формулой $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с эффективным диаметром пор 4,2 Å^{51, 52}; интракристаллические пустоты после дегидратации составляют 45% объема цеолита. В результате замена ~30% катионов Na^+ катионами Ca^{2+} эффективный размер пор цеолита увеличивается до 5 Å; свободный объем пор, доступных для воды, достигает 48%. Кальциевая форма типа A (сито 5A) окклюдирует углеводороды с прямой цепью до тетрадекана включительно.

В СССР в последнее время также ведутся работы по синтезу и изучению адсорбционных свойств искусственных цеолитов^{53, 54}.

В последних работах Баррера и его сотрудников приведены данные о синтезе ряда цеолитов при сравнительно низких температурах. Исследование полей кристаллизации алюмосиликатов натрия при пониженных температурах⁵⁵ заставило Баррера, Бейнгэма и других авторов прийти к выводу, что поскольку цеолиты являются «наполненными» структурами и наполнитель их — вода, то в отсутствие высоких давлений цеолиты должны легче образовываться при пониженных температурах, вследствие летучести наполнителя.

Лабораторные эксперименты по синтезу цеолитов в пределах температур от 60 до 110° проводились в запаянных трубках из жароупорного стекла, при более высоких температурах применялись автоклавы из нержавеющей стали, так как при этих условиях алюмосиликатный гель взаимодействует со стеклом.

Кристаллизация часто происходила очень легко и быстро, для получения хорошего выхода цеолита типа 4A ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) из гелей, обогащенных глиноземом, при 85—110° было достаточно 2—3 часов. С увеличением содержания кремнезема в геле продолжительность кристаллизации увеличивается. В присутствии большого избытка щелочи гели кристаллизуются быстрее, что особенно заметно при 60—85°.

Фирма Линде выпускает молекулярные сита типа 4A (диаметр пор ~4 Å), 5A и 13X в виде порошка или гранул. Для получения твердых прочных гранул к порошкообразному цеолиту подмешивают связывающие добавки, придают желаемую форму и высушивают. Связывающим материалом может служить глина, аттапульгит⁵⁶, желатинообразная гидроокись алюминия^{57, 58}, крахмал, высокомолекулярная жирная кислота, стеарат тяжелого металла⁵⁹ или «стеротекс» — гидрогенизованный растительный жир⁴⁷, который выжигается в процессе дегидратации.

Баррер¹⁹ приводит таблицу удельных поверхностей пористых кристаллов и других сорбентов (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Величина удельных поверхностей некоторых пористых веществ

Пористый кристалл	Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	Активный сорбент	Поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$
Сито Линде 13X	1030	Сажа «Карболак»	1060
Сито Линде 10X	1030	Пылевидная сажа	770
Сито Линде 4A	~800		
Сито Линде 5A	750—800	Силикагель	610
Са-шабазит	750	Активированный глинозем	230—380
Морденит	440	Сепиолит	310 (макс.)
Метиламмонийбентонит	160	Аттапульгит	260 (макс.)
Диметиламмонийбентонит	150	Пористое стекло	
Триметиламмонийбентонит	130	«Викор»	140
Тетраметиламмонийбентонит	140		

СОРБИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ

По своим сорбционным свойствам цеолиты резко отличаются от других адсорбентов⁶⁰:

1. Благодаря однородному размеру каналов они хорошо адсорбируют только те молекулы, которые по своему диаметру могут проникнуть в эти каналы.

2. Вследствие наложения полей противоположных стенок в узких каналах цеолитов, адсорбционный потенциал резко повышается и благодаря этому цеолит обладает высокой адсорбционной емкостью при низких концентрациях адсорбата.

3. По той же причине цеолиты имеют значительную адсорбционную емкость при повышенных температурах.

4. Так как цеолиты являются полярными сорбентами, то они обладают большим сродством к полярным молекулам, особенно к воде, а также адсорбируют избирательно ненасыщенные органические соединения.

Адсорбция на цеолитах изучалась многими авторами⁶¹⁻⁶⁶.

От формы и размера молекулы адсорбата и каналов в цеолите зависит, проникнет ли данная молекула

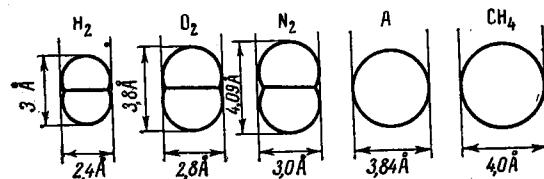


Рис. 3. Критические размеры некоторых молекул газа

в кристалл или нет. Поперечное сечение в самых узких местах должно быть больше, чем соответствующий критический размер молекул сорбата. Этим критическим размером будет для сферической молекулы ее диаметр, для симметричной молекулы — максимальное поперечное сечение, перпендикулярное к ее длине. Для асимметричной молекулы критическим размером будет диаметр сечения, точно описывающей

ТАБЛИЦА 7

Избирательная способность молекулярных сит классов В, С, Д по отношению к сорбции различных веществ

	Класс цеолитов	Типичные молекулы, быстро окклюдируемые при комнатной температуре или ниже ее	Типичные молекулы, окклюдируемые с умеренной скоростью, при комнатной температуре или выше ее	Типичные молекулы, не окклюдируемые заметно при комнатной температуре или выше ее
I	Цеолиты класса В	He, Ne, Ar	CH ₃ CH ₂ CH ₃ и последующие <i>n</i> -паффины	Ароматические, цикло- и изопарафиновые углеводороды и их производные. Гетероциклические соединения, как тиофен, пиридин, CCl ₄ , CHCl ₃ , CHCl=CCl ₂ , CH ₃ CHCl ₂ , CHCl ₂ CCl ₃ , C ₂ Cl ₆ и аналогичные бром и йод-соединения
		H ₂ , N ₂ , O ₂	C ₂ H ₅ OH, C ₂ H ₅ NH ₂	Вторичные спирты, тиолы, нитрилы и галогениды
		CO, CO ₂ , COS, CS ₂	C ₂ H ₅ F, C ₂ H ₅ Cl, C ₂ H ₅ J	Первичные амины с одной NH ₂ -группой у вторичного C-атома
		H ₂ O, HCl, HBr	J ₂ , HJ	Вторичные и третичные амины
		NO, NH ₃	C ₂ H ₅ SH	Эфиры с разветвленной цепью и тиоэфиры
		CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂	HCOOCH ₃ , HCOOC ₂ H ₅	
		CH ₃ CN, HCN	C ₂ H ₅ CN, CH ₃ COCH ₃	
		Cl ₂ , CH ₃ Cl, CH ₃ Br, CH ₃ F,	CH ₂ Br ₂	
		CH ₃ Cl ₂ , CH ₂ F ₂	CH ₃ COOCH ₃	
		CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₂ , HCOH	NH(CH ₃) ₂ , NH(C ₂ H ₅) ₂	
		HS, CH ₃ SH		
II	Цеолиты класса С	He, Ne, Ar	CH ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₃ Cl	Все молекулы, указанные в 4-й и 5-й колонках для цеолита класса В
		H ₂ , O ₂ , N ₂	CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂	
		CO, NH ₃ , H ₂ O	HCN, Cl ₂ , CH ₂ F, CH ₃ CN	
III	Цеолиты класса D	He, Ne, Ar	Ar	Все молекулы, указанные в 5-й колонке для цеолита класса С, а также CH ₄ ,
		H ₂ , O ₂ , N ₂	HCl	C ₂ H ₆ , CH ₃ OH, CH ₃ NH ₂ ,
		H ₂ O	NH ₃	CH ₃ SH, CH ₃ CN, CH ₃ Cl, CH ₃ F

максимальное поперечное сечение молекулы, вертикально к ее продольному протяжению²². Разницы в форме и величине молекул показаны на рис. 3.

Молекулы нормальных углеводородов имеют одинаковые поперечные сечения и все они, вплоть до гептана, проникают в каналы цеолита типа 5А, но с увеличением длины цепи скорость поглощения падает⁶⁷⁻⁶⁹. На основании опытных данных, Баррером составлена таблица²², характеризующая избирательную способность трех классов цеолитов к окклюзии различных веществ (табл. 7).

В зависимости от отношения к сорбции молекулярными ситами все исследованные соединения разделены Баррером на группы^{22, 70}, если молекулы определенного вещества поглощаются данным сорбентом, то следует ожидать, что и остальные молекулы, относящиеся к той же группе, будут окклюдироваться этим сорбентом. Если же, например, в ряду CHCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{Cl}$, CHBr_3 стандартная молекула изобутана $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ не поглощается цеолитом класса В, то и остальные молекулы этого ряда, подобные по форме и величине, окклюдироваться не будут.

Количественную селективность малых молекул по сравнению с более крупными можно проиллюстрировать данными, приведенными в табл. 8⁷¹.

Активированный уголь и силикагель адсорбируют все три вещества. Молекулярное сио 5А хорошо адсорбирует *n*-бутан с прямой цепью и почти не адсорбирует *i*-бутан и циклический бензол.

Мильтон и Брэк⁷² в патенте на применение фаязита в качестве адсорбента для молекул, максимальное сечение которых меньше поперечника молекулы $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$, приводят состав типичных образцов фаязита на 1 г Al_2O_3 от 0,43 до 0,58 Na_2O , от 0,54 до 0,41 CaO , от 5,00 до 4,54 SiO_2 .

Там же⁷² приведены данные по адсорбции фаязитом (в % к весу адсорбента), представленные в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9
Адсорбционная способность фаязита

Адсорбат	Темпера- тура, °C	Парциаль- ное давление, мм рт. ст.	% к весу адсорбен- та	Адсорбат	Темпера- тура, °C	Парциаль- ное давление, мм рт. ст.	% к весу адсорбен- та
Пропан	25	40	2,9	<i>p</i> -Ксиол	25	0,06	10,6
		168	9,3			6,7	19,7
Бутен-1	25	0,45	7,7	Криптон	-183	0,005	11,1
		156	17,0			0,14	50,0
Аргон	-196	0,092	20,0	Окись углерода	25	43	3,5
		9,0	31,9			708	14,6
Изо-бутан	25	10	8,7	Вода	25	0,007	10,4
		743	12,9			23	33,4
Циклогексан	25	0,06	10,6	Кислород	-196	0,033	13,9
		92	17,0			121	29,3
Бензол	25	0,045	7,2	Азот	-196	0,010	13,7
		0,85	23,0			310	23,6
				Нео-пентан	25	0,3	8,9
						404	14,9

Термодинамика внутрикристаллической сорбции фаязитом рассмотрена Баррером и Стюартом⁷³.

Особым преимуществом молекулярных сит является их способность адсорбировать относительно большие количества вещества при его малых концентрациях в смеси.

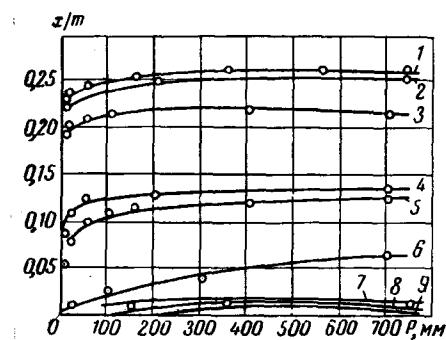


Рис. 4. Изотермы сорбции на цеолите типа А, шабазите и силикагеле: 1 — O_2 на цеолите при -183° ; 2 — N_2 на кальциевом цеолите при -196° ; 3 — N_2 на шабазите при -196° ; 4 — пропилен на Са-цеолите при 25° ; 5 — пропан на Са-цеолите при 25° ; 6 — пропан на силикагеле при 25° ; 7 — пропан на цеолите А, 25° ; 8 — N_2 на цеолите при -196° ; 9 — i-бутан на шабазите или Са-цеолите при 25°

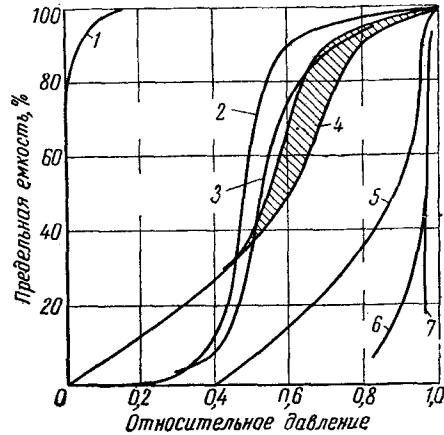


Рис. 5. Сорбция водяных паров на различных материалах, выраженная в % от предельного сорбционного объема. 1 — шабазит, 2 — сахарный уголь, 3 — чистый кокосовый уголь, 4 — силикагель, 5 — березовый уголь, 6 — платаина, 7 — стекло

На рис. 4 представлены изотермы сорбции кислорода, азота и углеводородов с прямой и разветвленной цепью на молекулярных ситах типа 5А и 4А, шабазите и силикагеле⁵¹. Во всех случаях изотермы на цеолитах при очень низких концентрациях резко поднимаются вверх, а при дальнейшем увеличении концентрации сорбтива количество поглощенного вещества мало изменяется.

Высокая адсорбционная емкость при низких концентрациях дает возможность применять молекулярные сита для глубокой осушки и очистки газов и неполярных жидкостей, а также для улавливания ценных примесей, малые количества которых содержатся в отходящих газах химической и нефтехимической промышленности.

Молекулярные сита обладают большим сродством к водяным парам. При низких концентрациях влаги молекулярное сите имеет в 6—10 раз более высокую адсорбционную емкость, чем си-

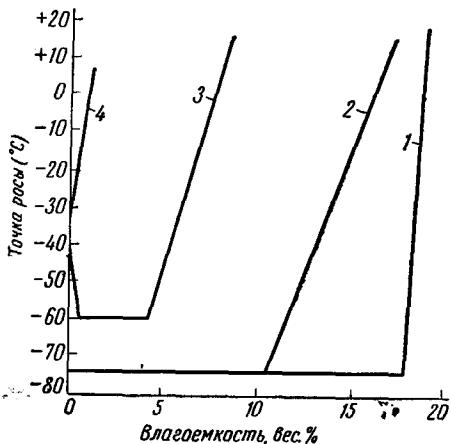


Рис. 6. Зависимость температуры росы от количества сорбированной влаги на молекулярном сите (1, 2 и 3) и силикагеле (4). 1 — при 24° , $V=19,81 \text{ мм/сек}$; 2 — при 100° , $V=19,81 \text{ мм/сек}$; 3 — при $95-114^\circ$, $V=19,81 \text{ мм/сек}$ и 4 — при $V=1,58 \text{ мм/сек}$

ликаль и активированная окись алюминия. На рис. 5 даны изотермы сорбции водяных паров на молекулярном сите, силикагеле и алюмогеле². Так, 1 г цеолита типа А адсорбирует 20—22% воды при относительной

влажности 10%, а при упругости водяных паров 0,005 мм рт. ст.— адсорбирует 10%⁵¹.

Молекулярное сито имеет высокую адсорбционную емкость и в динамических условиях. На рис. 6 дана зависимость точки росы от количества адсорбированной влаги до проскара на молекулярном сите и силикагеле при относительной влажности поступающего воздуха 6—10% и длине колонки 75 см⁷¹. Из рис. 6 следует, что наиболее низкую точку росы дает молекулярное сито. Проскок наступает при поглощении цеолитом воды 17—18%, в то время как для силикагеля и алюмогеля эта величина в несколько раз меньше. Следовательно, при помощи молекулярного сита можно производить более глубокую осушку газов. Для данной производительности можно применять адсорбера меньших табаритов, а для регенерации сорбента потребуется затрачивать меньше тепла, чем на удаление влаги, поглощенной силикагелем или алюмогелем.

Благодаря тому, что цеолиты прочнодерживают адсорбированные молекулы, они сохраняют поглотительную способность как при низких, так и при повышенных температурах. На рис. 7 представлены изотермы сорбции паров воды на молекулярном сите типа А, силикагеле и алюмогеле при разных температурах⁶⁰. Для сопоставления приведены изотермы сорбции при разных температурах на силикагеле, алюмогеле и др.⁵¹.

При 75—100° цеолиты интенсивно поглощают воду, в то время как силикагель и алюмогель при этих температурах теряют поглотительную способность.

Следующей отличительной особенностью молекулярных сит является их большое средство к полярным молекулам, что объясняется, по-видимому, электростатическим характером адсорбционной связи⁷⁴. Это

можно проиллюстрировать изотермами сорбции полярной окиси углерода и аполярного аргона (см. рис. 8)⁷¹. Хотя оба эти вещества обладают одинаковой летучестью и критические молекулярные диаметры их достаточно малы, чтобы адсорбироваться молекулярным ситом 5А, все же изотерма сорбции окиси углерода лежит значительно выше изотермы сорбции аргона.

Молекулярные сита проявляют также заметное средство к ненасыщенным молекулам⁷⁴. Так, например, при давлении 1 мм рт. ст. молекулярное сито адсорбирует 3,8% C₂H₂ и только 0,3% C₂H₆⁷⁵. Это свойство молекулярных сит широко используется в технике для отделения ацетилена, этилена, бутилена и др. от насыщенных молекул примерно равного размера⁶⁰.

Коэффициент разделяющей способности активированного угля по смеси этан—этилен составляет 1,5; силикагеля — 3,0, а молекулярного сита — 20⁷⁵.

Вопросам термодинамики и энергетики адсорбции на цеолитах посвящен ряд работ^{12, 68, 76—80}.

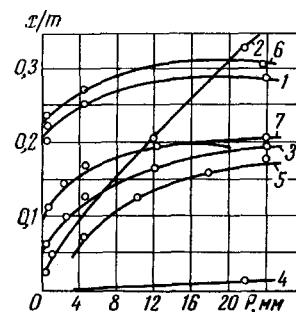


Рис. 7. Изотермы сорбции паров воды на молекулярном сите типа А, силикагеле и алюмогеле при разных температурах.
1 — цеолит А, 25°; 2 — силикагель, 25°; 3 — цеолит А, 100°; 4 — силикагель 100°; 5 — алюмогель, 25°; 6 — Са-цеолит, 25°; 7 — Са-цеолит, 100°

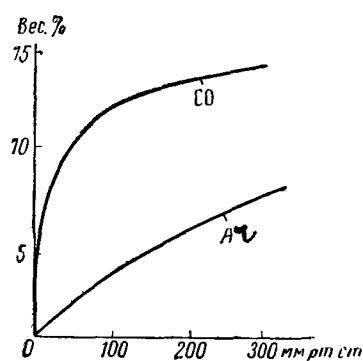


Рис. 8. Изотерма сорбции CO и Ar на молекулярном сите 5А

деления ацетилена, этилена, бутилена и др. от насыщенных молекул примерно равного размера⁶⁰.

Коэффициент разделяющей способности активированного угля по смеси этан—этилен составляет 1,5; силикагеля — 3,0, а молекулярного сита — 20⁷⁵.

Вопросам термодинамики и энергетики адсорбции на цеолитах посвящен ряд работ^{12, 68, 76—80}.

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ПРИ ПОМОЩИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ

Успешность разделения газовых смесей на молекулярных ситах определяется главным образом двумя факторами: 1) разностью в скоростях окклюзии газов, которая зависит от различия в форме и размерах молекул и 2) относительным сродством между кристаллом и сорбируемыми веществами.

Разделение протекает особенно хорошо, если быстро диффундирующая молекула обладает и большим сродством к адсорбенту. Если же молекулы, обладающие большим сродством, диффундируют медленно, то они могут занять места на поверхности кристаллов, помешать входу других молекул и привести к «отравлению сорбента», сделав его непригодным для разделения смеси^{22, 81}.

Для «отсеивания» молекул из смесей при помощи цеолитов может быть применен как статический метод, когда неподвижная жидкость или газ приводится в соприкосновение с обезвоженным в вакууме адсорбентом, так и поточный метод, когда смесь пропускается через слой или колонку, заполненную цеолитом. Подобрав соответствующим образом скорость потока, можно полностью отделить компонент, быстро поглощаемый сорбентом, от медленно окклюдирующегося компонента смеси.

Обычно поглощение ведут таким образом, чтобы насытить адсорбент приблизительно на половину внутреннего объема пор; затем производится регенерация сита путем нагрева под разрежением до 300—350° в течение нескольких часов. В случаях замедленной десорбции (например, при удалении окклюдированных углеводородов с длинной цепью) применяется частичное вытеснение сорбата перегретой водой²⁶.

В зависимости от состава смеси изменяются температурные условия разделения. Так как повышение температуры ускоряет поглощение углеводородов, то отделение нормальных парафинов от изо-парафинов и ароматических углеводородов на шабазите производилось при температуре адсорбента 150—220°²⁶. Разделение смеси этан—пропан происходит при комнатной температуре, а отделение аргона от азота и кислорода — на мордените при —183°.

Морденит применялся для разделения газовых смесей азот — аргон, водород — азот, неон — аргон, водород — аргон^{22, 82}, причем количественное отделение аргона от кислорода достигалось при однократном пропускании смеси через очень небольшое количество минерала.

Баррер и Райли сравнили эффективность активированного угля, шабазита и искусственного цеолита, изготовленного с солями бария по отношению к разделению инертных газов⁴⁴. При —194,7° и равновесной упругости 10 см рт. ст. 1 г синтетического цеолита окклюдировал (при нормальных условиях) 17,5 мл неона и 0,5 мл гелия, что соответствовало 35-кратному фактору разделения; в тех же условиях на шабазите получался 12-кратный фактор, а на активированном угле — только 5-кратный.

При разделении смесей метана с азотом на молекулярном сите Линде 4А азот поглощался значительно быстрее метана, и фактор разделения достигал 10⁸³.

Способ разделения углеводородов при помощи молекулярных сит был запатентован Баррером в 1942 г.^{84, 85}; в 1946 г. он получил патент на изготовление синтетического цеолита⁴⁵.

Цеолиты типа А и шабазит с успехом применялись для отделения низкомолекулярных *n*-парафинов от изо-парафинов, ароматических соединений от нафтенов (см. табл. 10)²². Табл. 11 показывает разделение различных смесей при помощи шабазита.

Монозамещенные производные метана с небольшими заместителями, как, например, —OH, —CH, —CN, —Cl, —Br окклюдируются

ТАБЛИЦА 10

Разделение смесей при помощи шабазита (кристаллического сита В)

Смесь	Удаленные компоненты	Температура адсорбента, °C	Метод, условия
Этан—пропан	Этан	20	Поточный метод
Пропан— <i>i</i> -бутан	Пропан	150—160	Статический метод
Пропан— <i>i</i> -пентан	Пропан	150	То же
<i>n</i> -Бутан— <i>i</i> -бутан	<i>n</i> -Бутан	185, 160	»
<i>n</i> -Бутан— <i>i</i> -пентан	<i>n</i> -Бутан	210, 160	»
Пропан— <i>n</i> -бутан— <i>i</i> -пентан	<i>n</i> -Бутан, пентан	150	»
<i>n</i> -Бутан—толуол—циклогексан	<i>n</i> -Бутан	216	»
<i>i</i> -Бутан— <i>n</i> -пентан	<i>n</i> -Пентан	220	»
<i>n</i> -Гептан— <i>i</i> -октан	<i>n</i> -Гептан	200	В жидкой фазе
<i>n</i> -Гептан—толуол	<i>n</i> -Гептан	200	То же
<i>n</i> -Бутан—бензол	Бензол	160	
Этан— <i>i</i> -бутан	Этан	20	
NH ₃ — <i>i</i> -бутан	Аммиак	160	

быстро, а замещенные таким же образом производные этана — медленно. Количество разделение таких гомологов с одинаковой заменой

ТАБЛИЦА 11

Разделение смесей при помощи минерала класса В (шабазита)

Смесь	Удаленные компоненты	Условия и замечания
H ₂ O—C(CH ₃) ₃ OH	H ₂ O	Жидкость, при 20°. Быстрое и количественное разделение
H ₂ O—CO(CH ₃) ₂	H ₂ O	То же
H ₂ O—CH ₃ CO·C ₆ H ₅	H ₂ O	»
H ₂ O—диоксан	H ₂ O	»
CH ₃ OH—CO(CH ₃) ₂	CH ₃ OH	»
CH ₃ OH—C ₂ H ₅ Br	CH ₃ OH	»
CH ₃ OH—CS ₂ —CH ₃ CN—C ₆ H ₅	CH ₃ OH, CS ₂ , CH ₃ CN	»
CH ₃ OH—H ₂ O—CH ₃ COOCH ₃	CH ₃ OH, H ₂ O	»
CH ₃ OH—(COOCH ₃) ₂	CH ₃ OH	Сорбция паров, находящихся в равновесии с жидкостью, полное разделение
C ₂ H ₅ OH—C ₆ H ₅ CH ₃	C ₂ H ₅ OH	Жидкость, при 20°. Медленное, но полное разделение
C ₂ H ₅ OH—(CH ₃) ₂ CHOH	C ₂ H ₅ OH	То же
C ₂ H ₅ OH— <i>n</i> -C ₇ H ₁₆	C ₂ H ₅ OH	»
C ₂ H ₅ OH—H ₂ O—(C ₂ H ₅) ₂ O	C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	»
C ₂ H ₅ OH—CH ₃ COC ₂ H ₅	C ₂ H ₅ OH	Жидкость, при 112°. Быстрое и количественное разделение
CH ₂ O—H ₂ O—CH(CH ₃) ₂ OH	CH ₂ O, H ₂ O	Жидкость, при 20°. Быстрое и количественное разделение
CO ₂ —CH(CH ₃) ₂ OH	CO ₂	То же, CO ₂ в растворе
H ₂ S—C ₆ H ₆	H ₂ S	То же, H ₂ S в растворе
C ₆ H ₅ SH—C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ SH	Жидкость, при 50°. Частичное разделение в течение недели
NH ₂ CH ₂ —C ₂ H ₅ OH—N(CH ₃) ₃	NH ₂ CH ₂ , C ₂ H ₅ OH	Жидкость, при 20°. Полное отделение обоих компонентов в течение 16 часов
NH ₂ C ₂ H ₅ —NH(C ₂ H ₅) ₂	NH ₂ —C ₂ H ₅	То же. Медленное, но полное разделение
Cl ₂ —C ₆ H ₆	Cl ₂	Жидкость при 20°, Cl ₂ в растворе, быстро и полностью удаляется

щающей группой может быть произведено при помощи обычной адсорбционной колонки, заполненной молекулярным ситом. С применением молекулярных сит можно разделить многие ацеотропные смеси^{22,86}, например, $C_2H_5OH-H_2O$, $CH_3OH-(CH_3)_2CO$, H_2O -диоксан; $C_2H_5OH-i-C_4H_{10}$ (см. табл. 11), а также смеси, компоненты которых имеют одинаковую точку кипения, например, *n*-гептан — *i*-октан (см. табл. 10, 11).

В лабораторных условиях было осуществлено разделение смесей некоторых ароматических углеводородов при помощи молекулярных сит 10 X и 13 X^{72, 87}; производилось очень четкое разделение смеси водорода, кислорода, азота, метана и окси углерода в хроматографической колонке на молекулярном сите Линде 5A⁸⁸. На рис. 9 даны хроматограммы разделения этой смеси. На цеолите типа 5A производилось определение нормальных парафинов в нефтяных погонах⁸⁹⁻⁹³. В последнее время запатентован способ применения молекулярных сит (в частности, сита 5A) для выделения нормальных парафинов из нефти^{94, 95}. Изучалось также избирательное поглощение гидридов бора (B_2H_6 , B_5H_9 , $B_{10}H_{14}$) на шабазите, мордените и синтетических цеолитах Линде 4A, 5A и 13 X⁹⁶, адсорбция фторзамещенных метанов сиами 4A и 5A^{97, 98}.

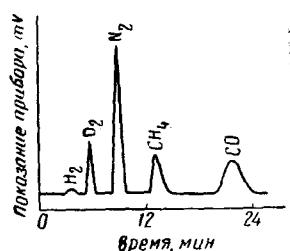


Рис. 9. Хроматограмма разделения газовой смеси молекулярным ситом 5 A

Адсорбционная активность молекулярных сит непосредственно связана с эффективностью регенерации адсорбента. Как уже упоминалось раньше, вода, содержащаяся в пустотах и порах цеолитов, может быть удалена нагреванием. Удаление других адсорбированных веществ после применения цеолитов в качестве адсорбентов также производится при нагревании. Если эти вещества удерживаются молекулярными ситами слабее, чем вода, регенерацию можно вести при более низких температурах. В случае многократной регенерации нагревание молекулярных сит рекомендуется производить при температурах, не превышающих 300°.

Регенерация молекулярных сит может осуществляться как с применением наружного обогрева, так и пропусканием через слой адсорбента сухого горячего газа. Очищающий газ не должен давать взрывоопасной смеси с продуктами десорбции.

После регенерации адсорбент охлаждается в токе сухого газа, который слабо удерживается цеолитами. Иногда вместо продувки газом для регенерации адсорбента применяется нагревание под разрежением.

СПОСОБЫ ИЗМЕНЕНИЯ ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТОВ

Как скорость окклюзии различных молекул, так и сорбционная ёмкость молекулярных сит могут быть искусственно изменены несколькими способами. Прежде всего, в кристалл могут быть введены определенные количества легко поглощаемых примесей,—обычно небольших полярных молекул воды, аммиака или метиламина^{22, 99, 100}. Эти модифицирующие молекулы входят в каналы, через которые должны диффундировать молекулы, подлежащие сорбции, и создают препятствия их продвижению. Чтобы сделать модифицирующие молекулы неподвижными, адсорбцию ведут при низких температурах.

Пример: критический размер молекулы кислорода 2,8 Å; молекулы аргона — 3,8 Å; в обычных условиях оба они интенсивно поглощаются молекулярным ситом класса С типа морденита. Добавление к дегазированному мордениту очень небольшого количества воды (0,05% по

весу) вдвое снижает активность адсорбента по отношению к аргону, мало отражаясь на окклюзии молекул кислорода, и разделение смеси значительно улучшается. Таким образом, модифицирующее действие полярных молекул заключается в снижении скорости поглощения всех неполярных газов, но при прочих равных условиях крупные молекулы замедляются сильнее, чем более мелкие. Молекулы модификатора создают как бы полупроницаемую мембрану между газовой фазой и внутренней частью кристалла. Подбором нужного количества модифицирующих примесей можно добиться оптимальных условий разделения смеси.

Второй способ изменения избирательной способности молекулярных сит — ионообмен. Так как катионы, компенсирующие анионный заряд решетки, размещены в каналах, по которым движутся молекулы сорбата, скорость окклюзии должна быть связана с размером и зарядом ионов. Радиусы ионов

Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	
r (в Å)	0,78	0,98	1,33	1,43	1,49	1,69	1,06	1,33

могут в различной степени сужать поперечное сечение каналов, но, кроме этого, играет роль подвижность катионов и способность их деформироваться, а также заряд катионов, число их и та доля гидратной воды, которую онидерживают при откачке¹⁰¹.

Исследование шабазитов, проведенное Рабиновичем и Вудом¹⁰², показало, что кристаллы, богатые калием, слабо окклюдируют газы, натриевые шабазиты обладают большей сорбционной способностью, а шабазиты, обогащенные кальцием, поглощают даже такие крупные молекулы, как *n*-гептан.

Баррет и Бейнэм²⁵ подготовили изоморфный ряд шабазитов с составом, постепенно изменяющимся от чисто натриевого до чисто кальциевого (путем гидротермальной обработки природного шабазита концентрированными растворами Са- и Na-солей). Оказалось, что с заменой катиона натрия кальцием адсорбционная способность шабазита резко увеличивается; когда содержание кальция в общей сумме катионов снижается до 35% и меньше, сорбционная способность цеолита быстро падает. При этом способность к поглощению более крупных молекул падает быстрее.

Опыты показали, что путем ионообмена $2\text{Na} \rightleftharpoons \text{Ca}$ в сочетании с другими процессами модификаций из шабазита можно получить ряд разнообразных сорбентов. Обработка природного морденита концентрированными растворами $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, приводившая к замене катионов и некоторому сжатию решетки, также значительно изменяла сорбционные свойства минерала⁷⁶. Судя по рентгенограммам, нарушения кристаллической структуры при катионообмене не происходит¹⁰³. Термическая устойчивость ионообменных модификаций минерала возрастает с увеличением размера катиона¹⁰⁴.

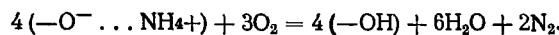
Существует возможность влиять на газосорбционные свойства цеолитов путем изменения катионной плотности. При изоморфном замещении кремния алюминием увеличивается анионный заряд решетки, а следовательно, и число катионов на единицу ячейки. Двухвалентных катионов для компенсации анионного заряда решетки требуется вдвое меньше, чем одновалентных, и плотность катионов в шабазитах, обогащенных Ca^{2+} или Ba^{2+} , соответствующим образом наполовину понижена. Кроме того, способность удерживать интеркристаллическую воду возрастает с поляризующей силой катионов и изменяется от $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K}$, а сорбционная емкость цеолита тем больше, чем больше воды он способен удержать.

Установлено, что сорбционная емкость шабазитов увеличивается с ростом относительного содержания кремнезема $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Сам процесс изготовления адсорбентов является фактором модификации их свойств. Иногда из одного и того же исходного материала в одинаковых условиях получают продукты с различной сорбционной емкостью. В процессе гидротермального синтеза не все кристаллы выделяются сразу, и кристаллы, образовавшиеся первыми, могут несколько отличаться от последних по соотношению $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, часть кристаллов может иметь повышенную плотность Na-иона и пониженную адсорбционную емкость. Кроме того, при гидротермальной обработке концентрированными растворами солей цеолиты имеют тенденцию окклюдировать эти соли, что также ухудшает адсорбционные свойства¹⁰⁵; для удаления таких солей применяется многократная экстракция горячей водой¹⁰⁶.

Решетка цеолитов тем устойчивее, чем выше соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ в нем. Так как длина связи Al—O больше длины связи Si—O, следует ожидать, что цеолиты с повышенным содержанием глинозема должны иметь меньшую структурную прочность¹⁰⁶. Действительно, при гидротермальной экстракции глиноземистых образцов или продолжительной эвакуации их при 350°, кристаллы частично разрушаются²⁵. При повышении содержания Al^{3+} в решетке возрастает и величина теплоты обезвоживания цеолита, вследствие увеличения плотности анионных зарядов¹⁰⁷. В процессе гидротермальной экстракции глиноземистые цеолиты теряют щелочь, подвергаясь частичному гидролизу, в результате которого образуется некоторое количество аморфного вещества.

Таким образом, скорость кристаллизации, окклюзия солей, частичное разрушение во время промывки и откачки могут, дополнительно к изоморфным замещениям, влиять на сорбционные свойства цеолитов.

Одним из методов модификации кристаллических сит является замена катионов водородом. Непосредственная обработка цеолитов кислотой приводит к их разложению, но если обезвоженный цеолит продолжительное время нагревать в парах хлористого аммония, то образуется аммоний-цеолит^{22, 108}. При нагревании последнего с кислородом происходит интеркристаллическая реакция между катионами аммония и кислородом с образованием H-цеолита:



Эта реакция возможна лишь для цеолитов, способных окклюдировать кислород. Другой метод получения водородных форм цеолитов¹⁰⁹ заключается в обмене катиона на Ag^+ , который затем при обработке минерала водным раствором солянокислого пиридина замещается водородом.

Рентгенограммы водородных производных шабазита и морденита показывают характерную решетку исходных материалов, но каналы в ней более открыты, чем в обычных катионных формах. Например, H-шабазит очень быстро окклюдировал пропан, медленно сорбируемый обычным цеолитом; H-морденит также поглощал пропан, хотя и очень медленно, в то время как обычным морденитом пропан не окклюдируется.

Различие в скоростях сорбции газов увеличивается при низких температурах, так как с понижением температуры больше сказывается различие в скоростях диффузии^{22, 110}. Но, кроме того, следует учитывать влияние температуры и на теплоты адсорбции компонентов смеси, т. е. на константы сродства. Если большая теплота сорбции одного вида молекул сочетается с большим коэффициентом диффузии, то понижение температуры способствует разделению. Если же у одного

вида молекул больше сродство к адсорбенту, а скорость диффузии меньше чем у другого, то понижение температуры разделения не только не дает положительного эффекта, но даже действует отрицательно, так как молекулы, обладающие большим сродством к кристаллу, собираются на его поверхности, внутрь дифундируют очень медленно и препятствуют проникновению других молекул.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ В ТЕХНИКЕ

Благодаря высокой адсорбционной емкости при низких концентрациях и повышенных температурах, большому сродству к воде, ненасыщенным органическим соединениям и другим полярным молекулам, молекулярные сита применяются и могут найти применение в разных областях техники⁷¹: 1) для осушки газов и жидкостей; 2) для очистки газов и жидкостей; 3) для извлечения ненасыщенных молекул из отработанных газов; 4) для разделения углеводородов; 5) в качестве ионообменников; 6) для поддержания высокого вакуума; 7) в качестве носителей вулканизирующих агентов для каучука и пластмасс; 8) для поглощения изотопов из аэрозолей; 9) для отбора проб газов из разреженных систем, и др.

Рассмотрим более подробно потенциальные возможности применения молекулярных сит.

Применение цеолитов в качестве осушителей позволяет достигать более высокой степени удаления влаги, чем применение любого другого адсорбента. Это открывает широкую возможность использования их в качестве высокоэффективных осушителей в технике и лабораторной практике. Они были применены для осушки толуола, бензола, пиридина, циклогексана, ацетона, диэтил- и диметилэфиров, этанола, метанола, трансформаторного масла и др. Большинство этих жидкостей могут быть просушены до содержания влаги 0,001%.

Опытная промышленная установка для глубокой осушки воздуха высокого давления при помощи цеолитов в течение 18 месяцев эксплуатации работала бесперебойно¹¹¹. При высушивании инертного газа молекулярные сита 4А и 5А оказались в 8 раз эффективнее, чем последовательная сушка перхлоратом магния и пятиокисью фосфора⁶⁵.

Молекулярные сита применяются для сушки охлаждающих агентов в рефрижераторах, что играет важную роль для предотвращения коррозии материалов, масло и охлаждающие агенты (фторокарбоновые соединения), благодаря крупному размеру молекул, ситами не поглощаются⁶².

Эти цеолиты могут найти применение как высокоактивные осушители: а) как составная часть упаковочного материала для предохранения машин от ржавления при их хранении и перевозке; б) в системах, где пространство является ограниченным и нельзя применять другие осушители; в) в системах, работающих при высоких температурах и т. д.

Кроме воды, во многих промышленных газах содержатся в качестве примесей другие нежелательные вещества, такие как CO₂, CO, H₂S и др., которые хорошо адсорбируются молекулярными ситами. Эти примеси могут быть удалены одновременно с водой, что устраняет потребность в нескольких адсорбционных установках⁶⁰. Установка с молекулярными ситами устранил проблему коррозии, которая неизбежно возникает при применении щелочей или моноэтаноламина для улавливания CO₂ и H₂S.

На предприятии нефтехимической компании в США осуществлена схема очистки этилена, идущего на полимеризацию в полиэтилен, от CO₂ путем одноступенчатой адсорбции в неподвижном слое гранулированного молекулярного сита 5А⁶³. По сравнению со щелочной про-

мывкой такая система требует меньших капитальных затрат, обеспечивает высокую степень очистки газа от CO_2 при одновременном высушивании до точки росы порядка от -60 до -75° и не вызывает коррозии оборудования. Регенерация адсорбента производится продувкой горячим метаном.

Молекулярное сито 5А было применено для удаления сернистых соединений и воды из жидкого пропана, осушки трансформаторных масел. Удалось достичь большого успеха в очистке бензола и толуола от примесей нормальных парафинов, имеющих размер молекул меньше 5 Å. В полу заводской установке было показано, что бензол одинаково хорошо может быть очищен как в жидкой, так и в газообразной фазе, а толуол и ксиол более эффективно очищаются в газообразном состоянии⁷¹.

Извлечение ненасыщенных органических соединений из отработанных газов нефтехимической промышленности при помощи молекулярных сит весьма перспективно. До сих пор эти соединения не улавливались из-за высокой стоимости извлечения. Между тем, многие газы содержат значительное количество ненасыщенных углеводородов, такие как этилен, пропилен, ацетилен, которые могут быть применены для синтеза пластмасс. Молекулярные сита с высокими селективными свойствами по отношению к таким ненасыщенным соединениям могут разрешить проблему.

Рис. 10. Модель элемента кристалла молекулярного сита¹¹⁵. Чёрные шары — адсорбируемые молекулы

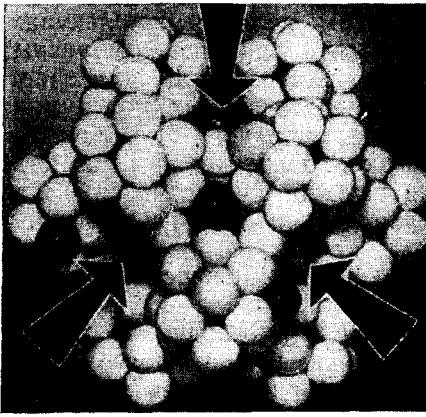


Рис. 10. Модель элемента кристалла молекулярного сита¹¹⁵. Чёрные шары — адсорбируемые молекулы

обеспечить экономически выгодное разрешение проблемы.

Весьма перспективным представляется применение молекулярных сит в нефтеперерабатывающей и газовой промышленности для разделения углеводородов⁶⁷.

Присутствие молекулярных сит в разряженном пространстве, благодаря адсорбции небольших следов оставшихся газов и влаги, позволяет достичь высокой степени вакуумирования⁷¹.

Предложено применять молекулярные сита для отбора проб газов из разреженных систем⁶⁶. Газ адсорбируют цеолитом, охлажденным жидким воздухом, запаивают этот цеолит в ампулу, присоединяют ее к аналитическому прибору и, вскрыв ампулу, десорбируют газ нагреванием.

Есть сведения об успешных опытах применения молекулярных сит для поглощения J^{131} из аэрозолей^{112, 113}.

Благодаря однородной структуре молекулярные сита обладают значительной емкостью ионного обмена, гораздо большей, чем емкость большинства продажных смол. Цеолиты, подобно многим органическим смолам, способны заменять катионы в растворе на натрий ионообменного материала. Так, например, ионы Ag^+ , Cu^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Au^{3+} , K^+ , содержащиеся в растворе, могут замещать ионы натрия цеолита.

Молекулярное сито 4А способно разделить цинк от кадмия, кобальт от никеля, литий от натрия, серебро от золота и т. д. В этих обменных реакциях pH должно быть в пределах 5—11^{60, 71}.

Некоторые катионы могут вызывать разрушение синтетических цеолитов, как, например, барий, медь, водород.

Важным преимуществом молекулярного сита перед другими ионо-

обменниками является их ненабухаемость и высокая ионообменная емкость.

Недавно стала известной новая область применения молекулярных сит в качестве носителя некоторых реагентов (в частности вулканизирующих агентов для каучука и пластмасс), ранее не применявшимся вследствие своей летучести, ядовитости или неустойчивого характера. Таким реагентом заполняются поры цеолита, последний вводится в реакционную среду, а при повышении температуры сорбированные молекулы постепенно выделяются и вступают в реакцию^{64, 114} (см. модель элемента кристалла молекулярного сита на рис. 10).

Фирма Линде выпускает несколько типов химически «заряженных» молекулярных сит^{115, 116, 117}, применяемых в качестве скрытых вулканизирующих агентов для каучуков и пластмасс.

По всей вероятности, потенциальные возможности применения молекулярных сит далеко не исчерпываются приведенными примерами, и адсорбенты этого типа представляют значительный интерес для ряда отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Исследование в области адсорбции газов и паров углеродными адсорбентами, Изд. АН СССР, М., 1956.
2. Д. В. Мак-Бэн, Сорбция газов и паров твердыми телами, ОНТИ, Госхимиздат, М.—Л., 1934.
3. R. M. Barrer, Ann. Reports on Progress Chem., 41, 31 (1944).
4. R. M. Barrer, Quart. Rev. (London), 2, 293 (1949).
5. R. M. Barrer, J. chim. phys., 47, 82 (1950).
6. O. Weigel, E. Steinhoff, Ztschr. f. Kristall., 61, 125 (1925).
7. L. Lapidus, Chem. Eng. Progr., 53, 517 (1957).
8. Л. Г. Бетехтин, Минералогия, Гос. Изд. геол. лит., М., 1950.
9. W. H. Taylor, Proc. Royal Soc. (London), 145A, 80 (1934).
10. J. Wyart, Bull. Soc. franc. Miner., 56, 81, (1933).
11. Р. М. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Гл. III, М., 1948.
12. R. M. Barrer, Proc. Royal Soc. (London), 167A, 392 (1938).
13. G. Friedel, Bull. soc. franc. Miner., 21, 5 (1898).
14. H. Strunz, Naturwiss., 1955, 485.
15. L. S. Dent, J. V. Smith, Nature, 181, 1794 (1958).
16. A. B. Lamb, J. O. Woodhouse, J. Am. Chem. Soc., 58, 2637 (1936).
17. W. Nowacki, H. Kołapka, Mladeck. Experientia, 14, 396 (1959).
18. R. M. Barrer, F. W. Bultitude, J. W. Sutherland, Trans. Faraday Soc., 1959, 1111.
19. R. M. Barrer, Brit. Chem. Engng., 1959, № 5, 1.
20. W. H. Taylor, C. A. Meek, W. W. Jackson, Ztschr. f. Kristall., 84, 373 (1953).
21. R. M. Barrer, The aspects on sorption in porous crystals. Proc. of the 10th Symp. Colston Res. Soc. «The Structure and Properties of porous materials», Bristol, 1958.
22. R. M. Barrer, Brennstoff. Chemie, 35, 325 (1954).
23. R. M. Barrer, W. Buser, W. F. Grutter, Chimia, 9, 118 (1955).
24. R. B. Barrer, J. W. Sutherland, Proc. Royal Soc. (London), 237A, 439 (1956).
25. R. M. Barrer, J. W. Baynham, J. Chem. Soc., 1956, 2892.
26. R. M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64, 130 (1945).
27. A. Guyer, M. Theichen, P. Guyer, Helv. Chimica Acta, 40, 1603 (1957).
28. Герм. пат. DAS 1023007 от 16.12.1954, опубл. 23.I.1958, С., 1959, 7585.
29. G. L. Kington, W. Laing, Trans. Faraday Soc., 51, 287 (1955).
30. R. M. Barrer, J. Chem. Soc., 1948, 127.
31. R. M. Barrer, Trans. Brit. Germ. Soc., 56, 155 (1957).
32. R. M. Barrer, Proc. Intern. Symp. React. Solids, Gothenburg, Pt. 1, 373 (1952).
33. R. M. Barrer, Disc. Faraday Soc., 1949, № 5, 326.
34. J. Wyart, там же, стр. 172.
35. R. M. Barrer, E. White, J. Chem. Soc., 1951, 1267.
36. R. M. Barrer, L. Hinds, E. A. White, там же, 1953, 1466.
37. R. M. Barrer, N. McCallum, там же, 1953, 4029.
38. R. M. Barrer, J. W. Baynham, N. McCallum, там же, 1953, 4035.
39. H. E. W. Taylor, там же, 1949, 1253.
40. F. G. Straub, Ind. Eng. Chem., 28, 113 (1936).
41. R. M. Barrer, Journ. Chem. Soc., 1948, 2158.
42. R. M. Barrer, J. W. Baynham, там же, 1956, 2882.

43. R. M. Barrer, E. A. D. White, там же, 1952, 1561.
 44. R. M. Barrer, D. W. Riley, там же, 1948, 113.
 45. R. M. Barrer, Англ. пат. 574911 от 25.1.1946; C. A., 43, 1618 (1949).
 46. R. M. Barrer, J. W. Baupnhamе, Герм. пат. DAS 1041020 от 27.2.1957, опубл. 16.1.1958; 1959, 10687.
 47. E. E. Sensel, Ам. пат. 2841471 от 23.10.1956; опубл. 1.7.1958; 1959, 7912; J. H. Esies, Ам. пат. 2847280 от 23.10.1956, опубл. 2.8.1958; C., 1959, 7912.
 48. J. W. McCormis, Em. H. Westerland, Герм. пат. DAS 1038015 от 16.6.1959., опубл. 4.9.1958; C., 1959, 10363.
 49. R. M. Milton, Ам. пат. 2882243, 2882244 от 14.4.1959; C. A., 53, 13454f (1959).
 50. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, J. Am. Chem. Soc., 78, 2338 (1956).
 51. D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed, T. S. Thomas, там же, 78, 5963 (1956).
 52. T. B. Reed, D. W. Breck, там же, 28, 3972 (1956).
 53. Я. В. Мирский, ДАН, 130, 115 (1960).
 54. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюнник, Колл. журнала 22, 251 (1960).
 55. R. M. Barrer, J. W. Baupnhamе, F. W. Bultitude, W. M. Meier, J. Chem. Soc., 1959, 195.
 56. W. I. Mitchell, W. F. Moore, Герм. пат. DAS 1055515, 12.II.1957, опубл. 23.4.1959; C., 1959, 13283.
 57. R. E. VanDyke, R. P. Trainer, Ам. пат. 2865807 от 23.12.1958; C. A., 53, 6486 (1959).
 58. R. E. VanDyke, R. P. Trainer, Герм. пат. 1044782 от 24.12.1957., опубл. 27.II.1958; C., 1959, 8671.
 59. H. V. Hess, W. A. Ray, Ам. пат. 2885368 от 5.5.1959; C. A., 53, 15428 (1959).
 60. P. R. Scarre, Chem. Age India, 8, 81 (1957).
 61. R. M. Barrer, M. J. Hartpton, Trans. Faraday Soc., 53, 1462 (1957).
 62. H. Lautensack, F. M. O'Connor, M. L. Suval, Refrig. Eng., 65, 33 (1957).
 63. Petroleum Proc., 1955, 79.
 64. Canadian Chem. Proc., 1958, No 7, 55.
 65. C. C. Addison, E. Iberson, J. B. Raynor, Chem. a. Ind., 1958, 96.
 66. B. L. Tonge, D. G. Timms, Chem. a. Ind., 1959, 155.
 67. R. M. Barrer, L. Belchetz, J. Soc. Chem. Ind., 64, 131 (1945).
 68. R. M. Barrer, D. A. Ibbetson, Trans. Faraday Soc., 40, 195 (1944).
 69. R. M. Barrer, D. A. Ibbetson, там же, 49, 807 (1953).
 70. R. M. Barrer, Disc. Faraday Soc., 1949, № 7, 135.
 71. Reprinted from The Britisch Drug. Hauses Ltd.
 72. R. M. Milton, D. W. Breck, Англ. пат. 774667 от 5.6.1957, C., 1958, 33, 9315.
 73. R. M. Barrer, W. I. Stuart, Proc. Royal Soc., 249A, 464 (1959).
 74. H. H. deBoeg, J. F. H. Custens, Ztschr. physik. Chemie, Abt. B, 25 225 (1934).
 75. Н. Кельцев, Газов, пром., 1957, № 9, 38.
 76. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 40, 555 (1944).
 77. R. M. Barrer, там же, стр. 374.
 78. R. M. Barrer, Nature, 181, 176 (1958).
 79. R. M. Barrer, D. W. Brook, 49, 1049 (1954).
 80. R. M. Barrer, Inst. intern. chim. Solvay 10th Conseil Chim., 1956, 21, Brussels, 1956.
 81. R. M. Barrer, A. B. Robins, Trans. Faraday Soc., 49, 807 (1953).
 82. R. M. Barrer, A. B. Robins, там же, стр. 929.
 83. H. W. Habgood, Canadian Journ. Chem., 36, 1384 (1958).
 84. R. M. Barrer, Ам. пат. 2306610 от 29.12.1942; C. A., 37, 3103 (1943).
 85. R. M. Barrer, Англ. пат. 548905 от 29.10.1942; C. A., 38, 374 (1944).
 86. R. M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64, 133 (1945).
 87. B. J. Mair, M. Shamaengar, Analyt. Chem., 30, 276 (1958).
 88. L. Kyryacos, C. E. Boord, там же, 29, 787 (1957).
 89. R. D. Schwartz, D. J. Brasseau, там же, 29, 1022 (1957).
 90. K. M. Nelson, M. D. Grimes, B. J. Heinrich, там же, 29, 1026 (1957).
 91. B. T. Witham, Nature, 182, 391 (1958).
 92. N. Brenner, V. J. Coats, Nature, 182, 1401 (1958).
 93. M. S. Norris, J. G. O'Connor, Analyt. Chem., 31, 275 (1959).
 94. H. V. Hess, E. R. Christensen, Ам. пат. 2886508 от 12.5.1959; C. A., 53, 15545 (1959).
 95. E. R. Christensen, H. V. Hess, Ам. пат. 2886509 от 12.5.1959; C. A., 53, 15546 (1959).
 96. H. C. Beachell, J. Andrew, J. chim. phys., 55, 280 (1958).
 97. P. Cannon, J. Am. Chem. Soc., 50, 1766 (1958).
 98. P. Cannon, J. Phys. Chem., 63, 160 (1959).
 99. R. M. Barrer, L. V. Rees, Trans. Faraday Soc., 50, 852 (1954).
 100. R. M. Barrer, L. V. Rees, там же, 989.
 101. R. M. Barrer, там же, 45, 358 (1949).
 102. E. Rabinovitsch, W. C. Wood, там же, 32, 947 (1936).

103. R. M. Barrer, D. C. Sammon, J. Chem. Soc., 1955, 2838.
104. R. M. Barrer, D. A. Langley, там же, 1958, 3804.
105. R. M. Barrer, W. M. Meier, там же, 1958, 3811.
106. R. M. Barrer, D. A. Langley, там же, 1958, 3811.
107. R. M. Barrer, D. A. Langley, там же, 1958, 3817.
108. R. M. Barrer, Nature, 164, 112 (1949).
109. I. R. Beattie, A. Dyer, J. Chem. Soc., 1957, 4387.
110. R. M. Barrer, Nature, 181, 176 (1958).
111. R. M. Barrer, W. I. Stuart, См.⁷³.
112. M. A. Wahlgren, W. W. Meinke, Nucleonics, 15, 156 (1957).
113. B. Harris, Ind. Engng. Chem., 56, No 3—11, 424 (1958).
114. F. M. O'Connell, T. L. Thomas, M. L. Dunham, Ind. Engng. Chem., 57, 531 (1959).
115. Plastics, 23, 466 (1958), 34—36, September (1958).
116. Rubber Age, 83, 482 (1958).
117. Rubber World, 138, 424, 426 (1958).

Институт Физической химии

АН УССР

и

НИИ основной химии