

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Завідувач кафедри супрамолекулярної хімії
д.х.н., професор Рябухін Сергій Вікторович
Протокол № ____ засідання кафедри
від “ ____ ” _____ 2023 р.

**СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
ЦЕОЛІТУ MOR В РЕАКЦІЇ ДЕГІДРАТАЦІЇ ГЛІЦЕРИНУ**

Випускна кваліфікаційна робота бакалавра
студента спеціальності 102 «Хімія»
ОП «Хімія (високі технології)»
Кириченка Леоніда Олександровича

Науковий керівник від кафедри
доцент кафедри
супрамолекулярної хімії к.х.н
Гринь Світлана Валеріївна

Робота виконана у відділі пористих речовин та
матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В.
Писаржевського НАН України
під керівництвом к.х.н. **О.В. Швеця**

Оцінка захисту роботи

Київ 2023

АНОТАЦІЯ

Кириченко Л. О. Синтез, характеристика та каталітичні властивості цеоліту MOR в реакції дегідратації гліцерину. – Випускна кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 102 хімія ОП «Хімія (високі технології)»

У цій роботі досліджується синтез, характеристика та використання ієрархічних цеолітів структурного типу MOR для реакції дегідратації гліцерину з метою отримання корисних продуктів. Показано, що були отримані оцтовий альдегід та аліловий спирт у різних співвідношеннях. Інші продукти не спостерігалися. Створити мезопори та макропори методом постсинтетичної обробки не вдалося, хоча й вдалося збільшити загальну концентрацію кислотних центрів.

Ключові слова: цеоліти, ієрархічні цеоліти, цеоліт структурного типу MOR, характеристика цеоліту, дослідження каталітичних даних цеоліту структурного типу MOR, мікропори, кислотний каталіз.

This work investigates the synthesis, characterization and use of hierarchical zeolites of the structural type MOR for the dehydration reaction of glycerol with the aim of obtaining useful products. It was shown that acetaldehyde and allyl alcohol were obtained in different ratios. Other products were not observed. It was not possible to create mesopores and macropores by post-synthetic processing, although it was possible to increase the total concentration of acid centers.

Key words: zeolites, hierarchical zeolites, MOR structural type zeolite, zeolite characterization, study of catalytic data of MOR structural type zeolite, micropores, acid catalysis.

ЗМІСТ

<i>Вступ</i>	5
<i>Розділ 1. Літературний огляд</i>	6
1.1 Цеоліти.	6
1.1.1. Загальна характеристика цеолітів.....	6
1.1.2 Ієрархічні цеоліти.....	7
1.1.3. Кислотні центри ієрархічних цеолітів.....	8
1.1.4. Методи синтезу ієрархічних цеолітів.....	10
1.2. Історичні аспекти дослідження цеолітів.....	13
1.2.1. Історія цеолітів	13
1.2.2. Класифікація цеолітів за структурою	13
1.3. Використання цеолітів	14
1.4. Цеоліти структурного типу MOR.....	15
1.5. Застосування ієрархічних цеолітів структурного типу MOR.....	18
1.6. Проблема залишків гліцерину та шлях її вирішення	18
<i>Розділ 2. Експериментальна частина</i>	23
2.1 Методика синтезу та обробки цеолітів.....	23
2.2 Методи аналізу зразків	24
2.2.1 Рентгенофазний аналіз	24
2.2.2 Потенціометричне титрування.....	24
2.2.3 Каталітичні дослідження	25
2.2.4 Метод адсорбції/десорбції азоту	26
<i>Розділ 3. Отримані результати, аналіз та обговорення.</i>	27
3.1 Рентгенофазний аналіз.....	27
3.2 Потенціометричне титрування.....	29
3.3 Каталітичні дані	31
3.4 Адсорбція азоту	33
<i>Висновки</i>	35
<i>Список використаних джерел</i>	36

Перелік умовних позначень

MOR – Mordenite (Морденіт)

XRD – X-Ray diffraction

LAS – кислотний центр Льюїса

BAS – кислотний центр Бронстеда.

Å – Ангстрем

Θ – Кут тета

STP – Standart Temperature and Pressure (стандартні температура та тиск)

Вступ

Актуальність теми. Перетворення гліцерину на інші продукти може призвести до зменшення відходів у процесі виробництва біопалива та підвищити прибутковість цього процесу. Із-за чого все більше підприємств будуть зацікавлені у переході на більш екологічні види палива, ніж є зараз. Триває активний пошук найкращого каталізатору для процесу перетворення залишків гліцерину.

Мета дослідження. Дослідити синтез та використання ієрархічного цеоліту структурного типу MOR та оброблених зразків MOR методом постсинтетичної обробки у каталітичній реакції дегідратації гліцерину.

Об'єкт дослідження – цеоліти структурного типу MOR.

Предмет дослідження – каталітична реакція дегідратації гліцерину.

Методи дослідження: синтез цеоліту, постсинтетична обробка ієрархічних цеолітів кислотою та лугом, каталітична реакція дегідратації гліцерину, потенціометричне титрування, рентгенофазовий аналіз, адсорбція/десорбція азоту.

Особистий внесок здобувача. Огляд літератури, синтез та обробка зразків цеоліту, дослідження зразків методом потенціометричного титрування, рентгенофазного аналізу. Аналіз каталітичних даних.

Структура та обсяг роботи. Дипломна робота виконана на 38 сторінках і складається зі вступу, трьох розділів, висновків та переліку використаних джерел (33 найменувань). Перший розділ присвячений огляду літератури. Другий розділ є описом експериментальної частини. Третій розділ присвячений аналізу отриманих результатів.

Розділ 1. Літературний огляд

1.1 Цеоліти.

1.1.1. Загальна характеристика цеолітів

Цеоліти – кристалічні, мікропористі, в основному алюмосилікатні матеріали, їх основна формула $M_{\frac{1}{n}}^{n+}(AlO_2)^-(SiO_2)_x * yH_2O$, де $M_{\frac{1}{n}}^{n+}$ може бути або йоном металу (зазвичай Na^+) або йоном H^+ . Структура цеолітів утворена кремнійкисневими та алюмінійкисневими тетраедрами, (зі зв'язками через атом кисню типу $Al - O - Si$), які об'єднані у вторинні структури різноманітної будови. Цеоліти можна використовувати як кислотні катализатори через наявність на поверхні кислотних центрів Льюїса та Бренстеда. На характеристики цеолітів впливає співвідношення Al/Si . Цеоліти, які мають співвідношення Si/Al більше 3-х, класифікуються як цеоліти з високим вмістом кремнію. Структура цеолітів складається з тривимірної системи каналів, що складається з тетраедрів EO_4 , де E – атом, який має тетраедричну координацію. Це може бути або атом Si або Al . Утворюється мікропориста структура з діаметром пор $0.3 - 0.8$ нанометрів. Як зазначалося раніше, 3D структура створена мережею $Si - O - Al$, $Si - O - Si$ та $Al - O - Al$ зв'язків. Атоми алюмінію у цій структурі мають негативний заряд і потребують компенсуючого цей заряд катіону. Окрім алюмінію негативний заряд ґратки може бути створений атомами Ga , Fe , P , V та іншими елементами. Створення негативного заряду решітки компенсуються катіонами поза ґраткою. Цеоліти мають йонообмінні властивості, оскільки компенсуючі катіони можуть бути замінені на інші. Також вони (цеоліти) мають каталітичні властивості із-за наявних кислотних центрів Льюїса та Бренстеда і адсорбційні властивості із-за наявності пористої структури.

Цеоліти розподіляють на екстраширокопористі (діаметр пори утвореного кремній-кисневими тетраедрами більше 7.5 ангстрем), широкопористі (діаметр пори утвореного кремній-кисневими тетраедрами $6,5 - 7,6$ ангстрем), середньопористі (діаметр пори утвореного кремній-кисневими

тетраедрами 4,4 – 6,5 ангстрем) та вузькопористі (діаметр пори утвореного кремній-кисневими тетраедрами 3,7 – 4,4 ангстрем) [1, 2] . За системами пор цеоліти поділяють на: тривимірні, двовимірні та одновимірні. Одновимірні не мають перетинів. Двовимірні утворені каналами різних розмірів. Тривимірні мають наявні порожнини та канали [3].

1.1.2 Ієрархічні цеоліти

«Ієрархічна організація» у цеолітах позначає утворення мезопор та макропор. Цеоліти, які мають тільки мікропори не вважаються ієрархічними. Створення ієрархічних цеолітів потрібне для покращення їх характеристик: механічних, термічних, електричних, оптичних, масообміну, тощо.

Галузь, в якій розробка ієрархічно організованих матеріалів досягла виняткового прогресу, довела промислову актуальність і досягла передових стадій розробки - цеолітний каталіз. У цьому контексті ієрархічно організований цеоліт (НОЗ) визначається як матеріал, який зберігає кристалічний порядок і пов'язану з ним функціональність масивного (чисто мікропористого) цеоліту, але який також об'єднує багаторівневу мережу пор. Подібно до покращення циркуляції транспорту шляхом введення широких автомагістралей уздовж основних напрямків транспорту в містах, «ієрархічна організація цеолітів» зосереджена на впровадженні взаємопов'язаної мережі допоміжних мезо- та/або макропор для посилення молекулярного транспорту в реакціях, у яких дифузія обмежена всередині мікропор, які зазвичай мають діаметр 0,3–1 нм. Таким чином, реагенти та продукти можуть легко входити та залишати мікропористі домени, максимізуючи використання активних центрів у всьому об'ємі каталізатора. Додаткові рівні пористості можуть бути створені або всередині (внутрішньокристалічний), або між (міжкристалічний) кристалами цеоліту, ефективно скорочуючи шлях дифузії всередині мікропор в обох випадках. Це визначення розширюється тим фактом, що інші фази також можуть бути включені для досягнення бажаних характеристик пористості, наприклад, у випадку неорганічних або органічних темплатів,

утворюючи основу нескінченного спектру структурних варіантів, що поєднують різні типи, ступені та розподіли вторинної пористості [4].

1.1.3. Кислотні центри ієрархічних цеолітів.

У цеолітах наявні 2 типи кислотних центрів: кислотні центри Льюїса та кислотні центри Бренстеда. Кислотні центри Льюїса утворені вільними незайнятими орбіталями та ведуть себе як акцептори електронів. Кислотні центри Бренстеда мають представлені структурними одиницями ієрархічних цеолітів, які здатні до дисоціації з відривом протона. Типовим та першим центром Бренстеда для цеолітів є гідроксильна група (рис 1.1.), яка утворюється внаслідок заміни катіонів, компенсуючих заряд решітки (Na, K, Li та інших) на водень через проміжну стадію заміни на амоній та з його подальшим термічним розкладом. Схематично це зображено на рис 1.1.2. Другий центр Бренстеда представлений дефектною кремній-гідроксильною групою, яка утворюється через розрив зв'язку E-O [5].

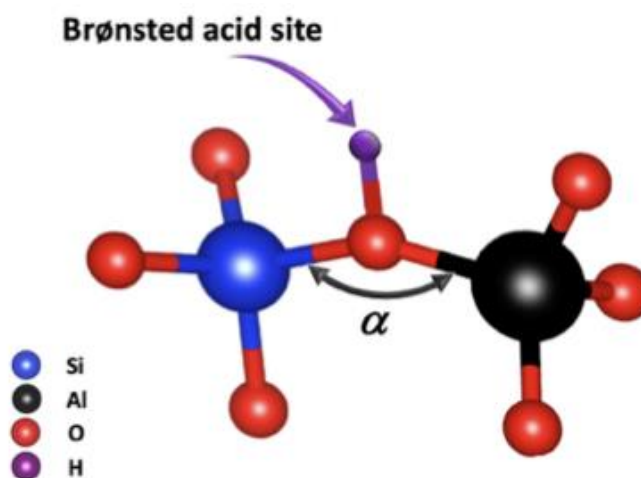


Рис 1.1.1. Кислотний центр Бренстеда [6]

Кислота Льюїса (LA) і основа Льюїса (LB) були визначені як акцептор і донор пари електронів відповідно. Проривом концептуального підходу Льюїса стало те, що таке визначення кислот і основ тепер можна застосувати до всіх сполук, а не лише до тих, що містять протони. Каталіз за допомогою кислот Льюїса широко використовується для сприяння різноманітним хімічним перетворенням, включаючи різні типи процесів ізомеризації, реакції, де потрібен кислотний каталіз за участі кислотних центрів Бренстеда та Льюїса,

селективне гідрування. У природі відновні перетворення за допомогою ферментів включають каталіз за участю кислот Льюїса, на відміну від каталізу благородними металами, який зазвичай використовується в хімічному синтезі. Серед різних типів каталізаторів, які мають кислотні центри Льюїса, розроблених хіміками, цеоліти представляють один із найважливіших класів кислотних неорганічних матеріалів, які широко використовуються як гетерогенні каталізатори для широкого спектру важливих процесів [7].

Кислотність Льюїса в цеолітах зазвичай пов'язана з наявністю специфічних катіонних ділянок всередині їх мікропор. Існує дві основні стратегії для введення сайтів кислот Льюїса в цеоліти. Функціональність кислотних центрів Льюїса може бути створена безпосередньо в решітці цеоліту шляхом ізоморфного заміщення атомів Si в решітці катіонами чотиривалентних металів, таких як Ti^{4+} , Sn^{4+} і Zr^{4+} . Ця стратегія дозволяє формувати високодисперсні та чітко визначені односайтові кислотні центри Льюїса з унікальними каталітичними характеристиками (рис 1.1.3 А). Альтернативний і загалом більш універсальний підхід для утворення кислотних центрів Льюїса (LAS) у цеолітах використовує звичайні Al-заміщені цеоліти, які діють як іонообмінні матеріали для стабілізації реакційноздатних катіонних форм. Заміщення чотиривалентного атома Si в ґратці на тривалентний Al створює локальні негативні заряди, які потім компенсуються позакаркасними катіонами. Компенсація заряду протонами призводить до сильних кислотних центрів Бренстеда [7] (рис 1.1.3 В).

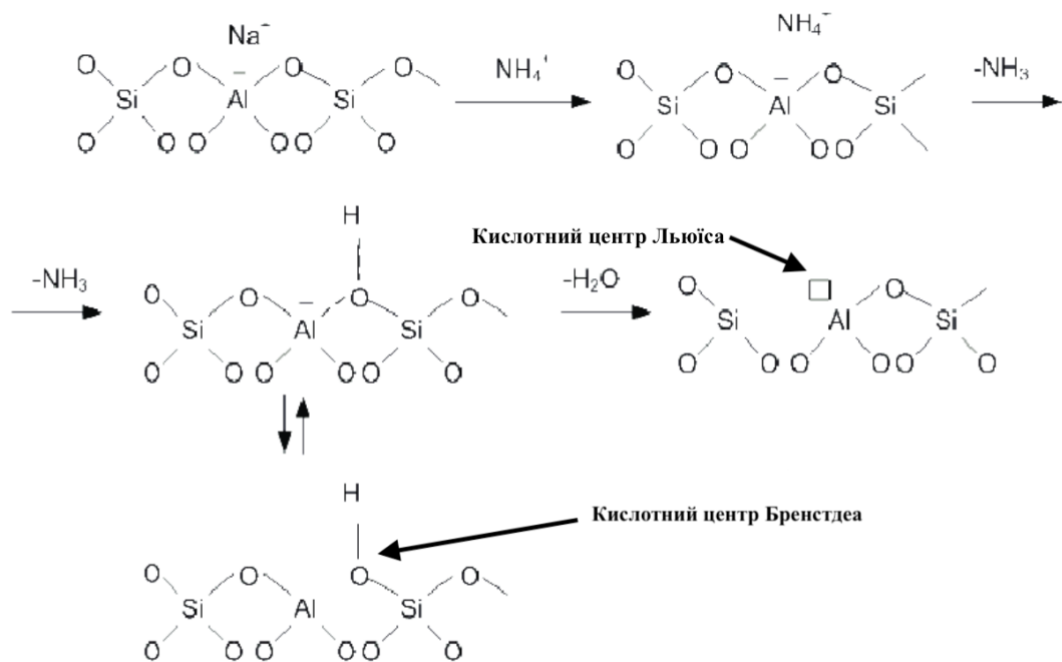


Рис 1.1.2 Схематичне зображення кислотних центрів Бренстеда та Льюїса у цеолітах [7].

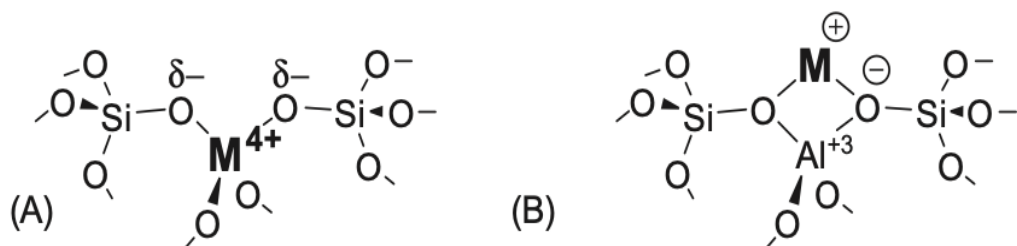


Рис 1.1.3. Кислотні центри Льюїса у цеолітах [7].

1.1.4. Методи синтезу ієрархічних цеолітів

Синтез ієрархічних цеолітів може бути здійснений двома різними підходами: знизу-вгору (“bottom-up”), згори-вниз (“top-down”). Підхід «знизу-вгору» включає в себе золь-гель синтез в присутності жорстких темплатів (шаблонів), м’яких темплатів (шаблонів) та процеси без темплатів (шаблонів). У цьому підході для утворення вторинних пор використовують темплати або їх суміші. Модифікація досягається завдяки регулюванню умов реакції (у методах без використання темплатів). Це прямий, одноетапний підхід, який призводить до послідовного ротаційного зрощення каркасів цеоліту. У підході

«зверху-вниз» вторинна пориста структура створюється на стадії постсинтезу. Цей підхід передбачає процеси деметалізації, деламінації та рекристалізації.

Метод гідротермального синтезу

Метод гідротермального синтезу має дві стадії. На стадії ініціювання (першій стадії) відбувається формування гідратованих алюмосилікатних гелів. Друга стадія – стадія кристалізації. Стадія кристалізації складається з 4 кроків: 1. Конденсація полісилікатних та алюмінатних аніонів. 2. Створення ядер цеолітів 3. Зріст ядер. 4. Ріст кристалів цеолітів.

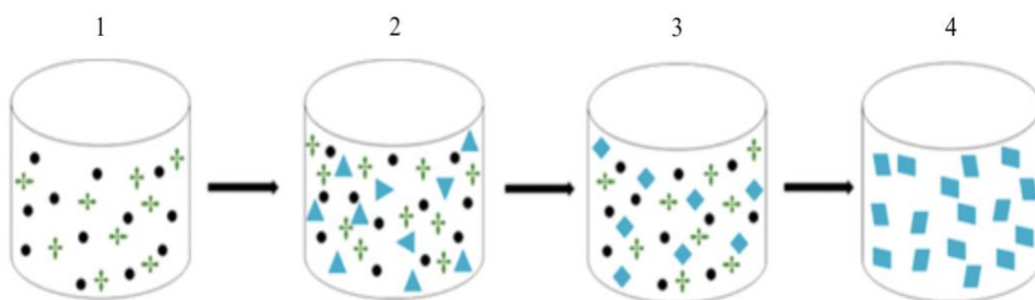


Рис 1.1.3 Стадії гідротермального синтезу. 1 – Конденсація полісилікатних та алюмінатних аніонів. 2 – Конденсація полісилікатних та алюмінатних аніонів. 3 – Зріст ядер. 4 – Ріст кристалів цеолітів [8].

За цією моделлю можна навести більш точний приклад синтезу цеоліту. Покрокове пояснення синтезу: 1. Аморфний цеоліт та силікат були переведені у золь-гель або чистий розчин шляхом розчинення у воді під у кислотному або лужному середовищі. 2. Суміш «золь-гель» нагрівається в автоклаві доки кристал не сформує попередньо упорядковану субоидию.

3. Формуються маленькі кристали цеоліту, які мають дальній порядок, під час стадії утворення ядер. 4. Формуються гарно-вирощені кристалічні цеоліти.

Цеоліти зазвичай синтезуються завдяки кристалізації алюмосилікатних гелів. Але на синтетичний тип та на природу цеолітів мають сильний вплив різні фактори: співвідношення кремнію та алюмінію, природа прекурсорів та їх обробки, температура, час реакції, рН реакційної суміші.

Методи зеленого синтезу

Метод гідротермального синтезу має суттєвий недолік у вигляді кількості залишків викидів вуглекислого газу. Був створений інший метод, щоб вирішити цю проблему. Новий підхід використовується для підвищення швидкості кристалізації, створення безперервного синтезу цеоліту, спрощення післяобробки залишкового розчину після синтезу та покращення виходу продуктів. Цей та деякі інші синтетичні підходи належать до «Зелених підходів у синтезі цеолітів».

Метод іонотермального синтезу використовує іонний розчинник та темплат для запобігання створення високого тиску водяної пари. У 2004 році Ванг та інші синтезували алюмофосфатні та сіліко-алюмофосфатні цеоліти за допомогою іонотермального методу. В результаті цього був отриманий цеоліт з великою площею поверхні, який успішно змогли використовувати[9].

Метод синтезу у квазі-твердому стані – метод конверсії сухого гелю, який був розроблений Денгом та іншими [10], використовуючи небагато розчинника. Також були публікації, в яких вказувалося, що був створений синтез з твердого стану, в якому вихідний твердий матеріал подрібнюють і змішують без додавання будь-якого розчинника [11].

Метод із застосуванням мікрохвиль характеризується м'якими умовами реакції та високою швидкістю кристалізації. Цей метод був розроблений для того, щоб покращити швидкість утворення ядер цеолітів шляхом підвищення швидкості кристалізації. Був описаний синтез «цеоліту А» з каоліну Канкари під дією мікрохвиль, використовуючи адсорбент у сонячному рефрижераторі [12]. Метод безперервного синтезу забезпечує кристалізацію за секунди або хвилини через великий коефіцієнт переносу тепла у проточному реакторі.

Метод постсинтетичного видалення структуроутворюючих атомів.

Ефективним методом створення мезопор та макропор є видалення структуроутворюючих атомів, яким можуть слугувати атоми Al, Si, B, Ti та інших. Таким чином також було запропоновано новий метод одержання двовимірних цеолітів з тривимірних. Метод має назву ADOR та базується на

розбиранні 3D цеолітів вибіркоким підходом у двовимірний шаруватий матеріал [13].

1.2. Історичні аспекти дослідження цеолітів

1.2.1. Історія цеолітів

Перше згадування цеолітів в історії належить шведському мінералогісту Акселю Фредеріку Кронштеду (Cronstedt) у 1765 році. Він перший відкрив мінерал «стілбіт», який він вперше описав як «кипляче каміння». Це пов'язано з тим, що цей мінерал при нагріванні створював багато водяної пари з води, яку було адсорбовано матеріалом. Із-за цього він назвав цей мінерал «цеоліт» (zeolite). Слово «цеоліт» (zeolite) походить від грецького «zeo» (кипіти) та «lithos» (каміння). У 1862 році St. Claire Deville спробував отримати цеоліти у лабораторії [14, 15]. Однак найбільший вплив на синтетичне виробництво цеолітів мали Мілтон та Брек в «Union Carbide Organisation» у 1950-х роках. Вони винайшли метод “reactive gel-crystalization”, який сьогодні використовується як стандартний метод синтезу цеолітів. Ця процедура призвела до винайдення збагачених алюмінієм цеолітів А та Х. У 1964 році Брек відкрив цеоліт Y. [16] У 1969 році ZSM-5, цеоліт з високим вмістом кремнію, був створений вперше Аргаером (Argaeuer) та Ландольтом (Landolt) [17]. ZSM-5 цеоліт показав себе блискуче та знайшов своє застосування у багатьох процесах [18]. У період між 1970 роками та 1990 роками, була задача створити більш екзотичні за складом структури. Цей тренд призвів до створення шляху синтезу халькогенідних аналогів цеолітів [19].

1.2.2. Класифікація цеолітів за структурою

Оскільки кількість знайдених цеолітів росла, а також із-за того, що були створені цеоліти з однаковою структурою і різним складом, з'явилася потреба у створенні категорій та груп різних цеолітних матеріалів. Була запропонована концепція структурних ґраток. Структурна ґратка у цій класифікації представляє собою матеріал, в якій структурні одиниці (зазвичай тетраедри EO_4) з'єднані в однаковий спосіб. Тобто це може бути група матеріалів з однаковою топологією. Наприклад, ZSM – 5 [10]. Також прикладом пояснення

класифікацій цеолітів може слугувати «сілікаліт» [11], який має відмінний від ZSM – 5 склад, співвідношення Si/Al 2.7 та більше, але обидва належать структурному типу MFI. Комісія зі структури міжнародної асоціації цеолітів [12] (IZA), створена у 1977 році. Міжнародна цеолітна асоціація створена та підзвітна IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) задля слідкування за новими відкриттями нових структурних типів. Міжнародна цеолітна асоціація слідкує за дослідженням та створенням нових мінералів та матеріалів, щоб поєднати нові структури з існуючими типами структурних ґраток. Кожний тип структурної ґратки має свій код, який складається з трьох літер. Ці літери беруться з матеріалу, де вперше була описана саме ця структурна ґратка. Наприклад, код MFI отриманий від матеріалу ZSM – 5, бо це розшифровується як «Zeolite Socony Mobil five» [20].

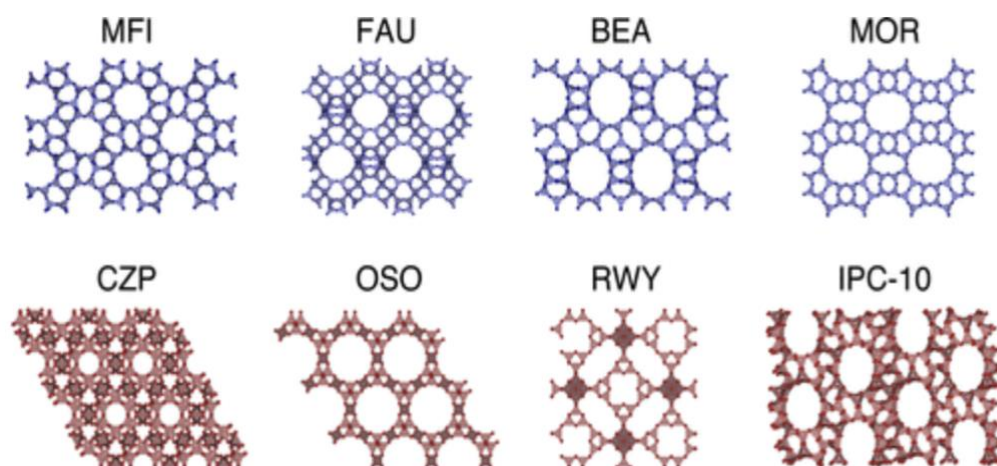


Рис 1.2.1. [21]. Обрані цеоліти різних структурних типів. 1. MFI 2. FAU 3. BEA 4. MOR 5. CZP 6. OSO 7. RWY 8. IPC-10.

1.3. Використання цеолітів

Можна виділити 3 основні напрями використання цеолітів в індустрії: каталіз, розділення газів та іонний обмін. Найважливішим є використання цеолітів в якості каталізаторів.

Каталіз

Цеоліти – дуже корисні каталізатори для деяких реакцій, які включають органічні молекули. Найважливішими є: крекінг, ізомеризація, синтез

вуглеводнів. Цеоліти роблять можливими різні реакції, які потребують каталізу. Наприклад, кислотно-основні або реакції, де використовуються метали. Реакції проходять у порах цеоліту, що дозволяє краще контролювати продукт реакції.

Цеоліт SAPO – 34 [22], який має нестандартну композицію (сілікоалюмофосфат) був вперше успішно використаний як кислотний цеолітний каталізатор в установці перетворення вугілля в олефіни у 2010 році [23].

Розділення газів

Часто використовують здатність цеолітів до розділення суміші газів. Пориста структура цеолітів може бути використана як «сито» для молекул, які мають певні розміри та які можуть пройти пори цеоліту. Ця властивість може регулюватися завдяки зміні структури цеоліту та кількості катіонів біля пор. Інші застосування, які відбуваються завдяки наявності пор, включають в себе полімеризацію напівпровідникових матеріалів та електропровідних полімерів для того, щоб досягти незвичайних фізичних та електричних властивостей [24].

Обмін іонами

Гідратовані катіони у порах цеоліту слабо зв'язані з цеолітом та можуть легко обмінюватися з іншими катіонами у водних середовищах. Застосування цього можна побачити у пристроях для пом'якшення води. Також завдяки цій властивості цеоліти використовують для видалення радіоактивних іонів. Це було продемонстровано у ядерних аваріях у Чорнобилі та на острові «Третьої милі» [24]

1.4. Цеоліти структурного типу MOR

Цеоліти структурного типу MOR характеризуються високим вмістом кремнію та наявності двох систем каналів більшого та меншого розміру. Їх можна знайти в природі. Однак синтетичний морденіт більше підходить до певних задач аніж натуральний, бо завдяки умовам синтезу можна контролювати розміри пор, чистоту, впливати на адсорбційні та каталітичні

властивості, а саме на кислотні центри. Вперше цеоліт структурного типу MOR був синтезований R. J. Leonard у 1927 році [21]. Морденіт з двовимірними порами був охарактеризований W. M. Meier у 1962 році [25]. Система пор морденіту складається з основних каналів розміром $6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$, які поєднані завдяки звивистим порам розміром $2,6 \times 5,7 \text{ \AA}$, які створюють так звані «бокові кишені». Елементарна комірка натрієвої форми морденіту має наступні розміри: $a = 18,13 \text{ \AA}$, $b = 20,49 \text{ \AA}$ і $c = 7,52 \text{ \AA}$ [25].

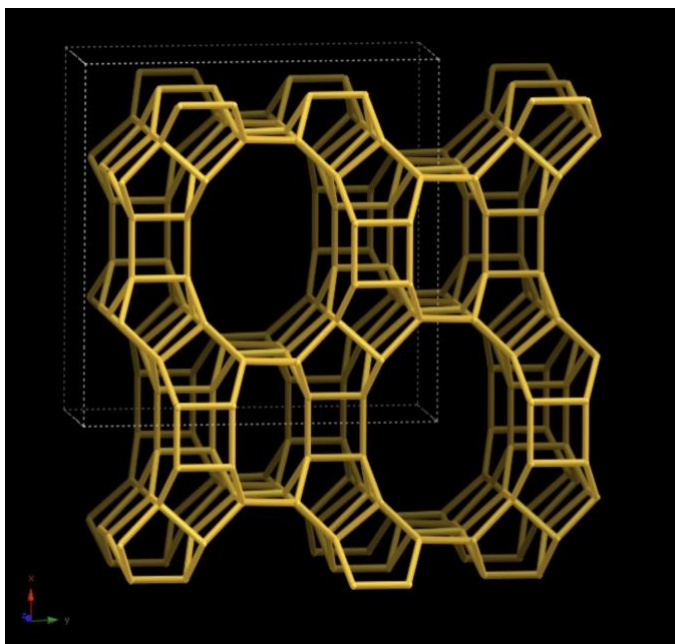


Рис. 1.4.1 Об'ємна 3D структура цеоліту структурного типу MOR виконана програмою моделювання [25].

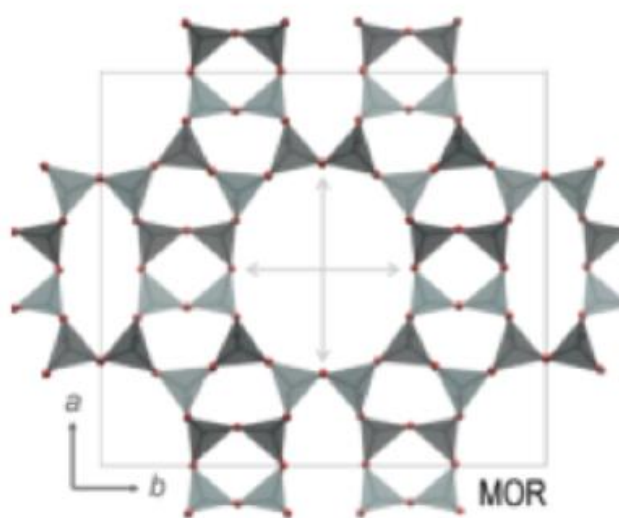


Рис. 1.4.2 Структура MOR визначає одновимірні канали, представлені у вигляді 12 кілець розміром $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ паралельних осі c [25].

Синтез морденіту відбувається за певних співвідношень $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Різні дослідження вказують на те, що це співвідношення може бути у межах від 9 до 20 [26]. У випадку додавання органічних матеріалів співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ може бути більшим за 20. Для синтезу морденіту кремній використовують у двох формах: силікат натрію та силікагель. Було зазначено, що якщо розпочинати з алюмосилікатного гелю, а не з індивідуальних оксидів, це призводить до кращого синтезу морденіту [27].

Алюмосилікат натрію готується шляхом змішування алюмінату з силікатом натрію. Якщо потрібно більше кремнію, то необхідна кількість додається до силікату натрію перед тим, як робити гель.

Гарячий розчин початкової суміші тримається в автоклаві для гідротермальної реакції. В кінці, після певного проміжку часу, продукт піддається фільтруванню та промивається гарячою дистильованою водою доки рН розчину не буде 7. Також можна промивати і холодною. На дифрактограмі побачити гострі піки від 5 до 50 (рис. 2.5).

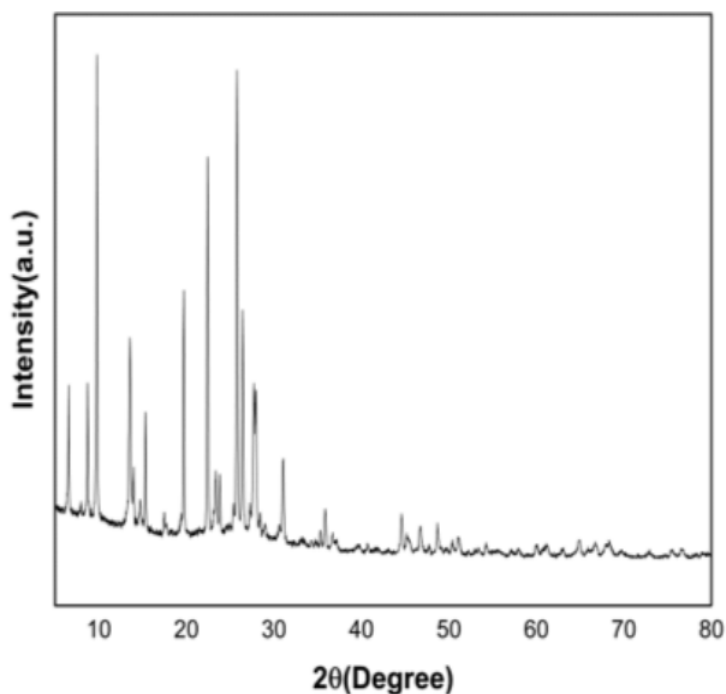


Рис. 2.5 Типова дифрактограма (XRD) цеоліту структурного типу MOR [25].

1.5. Застосування ієрархічних цеолітів структурного типу MOR

Із-за високої термічної та кислотної стабільності, ієрархічний цеоліт структурного типу MOR використовувався як каталізатор для важливих реакцій таких як гідрокрекінг, гідроізомеризація, реформінг та у виробництві диметиламінів [25]. Ці реакції переважно відбуваються на поверхні більшого каналу через різноманітність розмірів каналів в структурі морденіту. Морденіт також використовується у адсорбції та розділенні газової та рідинної суміші. Морденіт також може мати застосування у напівпровідниках, хімічних сенсорах та нелінійній оптиці. Властивості морденіту можуть бути модифіковані завдяки регулюванню співвідношенню кремнію до алюмінію. Цеоліти типу морденіт використовують у високотемпературних реакціях та у реакціях де використовуються кислотні компоненти [25].

1.6. Проблема залишків гліцерину та шлях її вирішення

Існує всесвітньо відома проблема, пов'язана з виробництвом палива та викидами вуглекислого газу в атмосферу при його згоранні. Окрім екологічних проблем барель нафти в певні періоди минулих років коштував дорожче 100\$. Одним з процесів, який є економічно вигідним та екологічним є трансестерифікація рослинних олій. Рослинними оліями можуть слугувати пальмова, соєва, рапсова та інші. Цей метод дозволяє отримувати біодизель, який є сумішшю естерів (метилового або етилового) та вищих жирних кислот. Біоетанол, який отримують з біомаси та вищі жирні кислоти є популярними добавками у традиційні види палива. Європейський Союз рекомендував у директиві 2003/30/ЕС, що фракція біопалива у традиційному паливі повинна складати 5.75% масової частки у 2010 році та 20% у 2020 році. Це призвело до стрімкого зростання виробництва біопалива. Статистичні дані показують, що у 2004 році виробництво біодизелю було 1.93 мільйонів тон. У 2006 році 4.89 мільйонів тон. У 2008 році кількість виробленого біодизелю була 7.8 мільйонів тонн. У 2009 році виробництво біодизелю досягло позначки 20.9 мільйонів тонн. У США виробництво біодизелю виросло з 0.5 до 250 мільйонів галон з

1999 року до 2006 року. Це свідчить про наявність тенденції до зростання виробництва біодизелю і залишків гліцеролу.

Екологічна політика Європейського Союзу робить неминучим зростання виробництва біодизелю та інших видів біопалива. Однак не тільки законодавчі обмеження можуть призвести до зростання виробництва. Економічно може бути більш вигідно виробляти та додавати біодизель в існуюче паливо задля зменшення вартості палива.

Можна розглянути на прикладі рапсу виробництво біопалива[28].

Було досліджено, що під час виробництва біопалива утворюються різні залишкові продукти (Рис. 2.6)

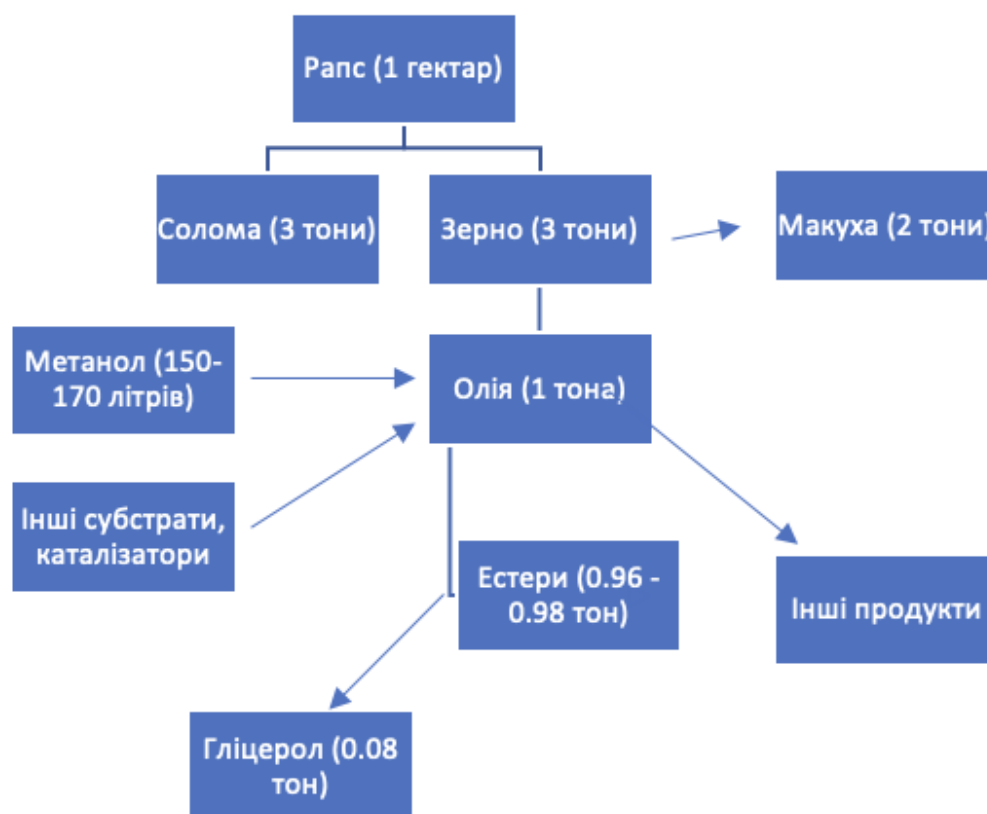


Рис. 1.6.1 Спрощена діаграма виробництва вищих жирних кислот.

Найважливіший продукт, який виникає під час трансестерифікації це сирий гліцерол. Він містить гліцерол, необроблений метанол та маленькі кількості інших субстратів та залишкових продуктів. [28]

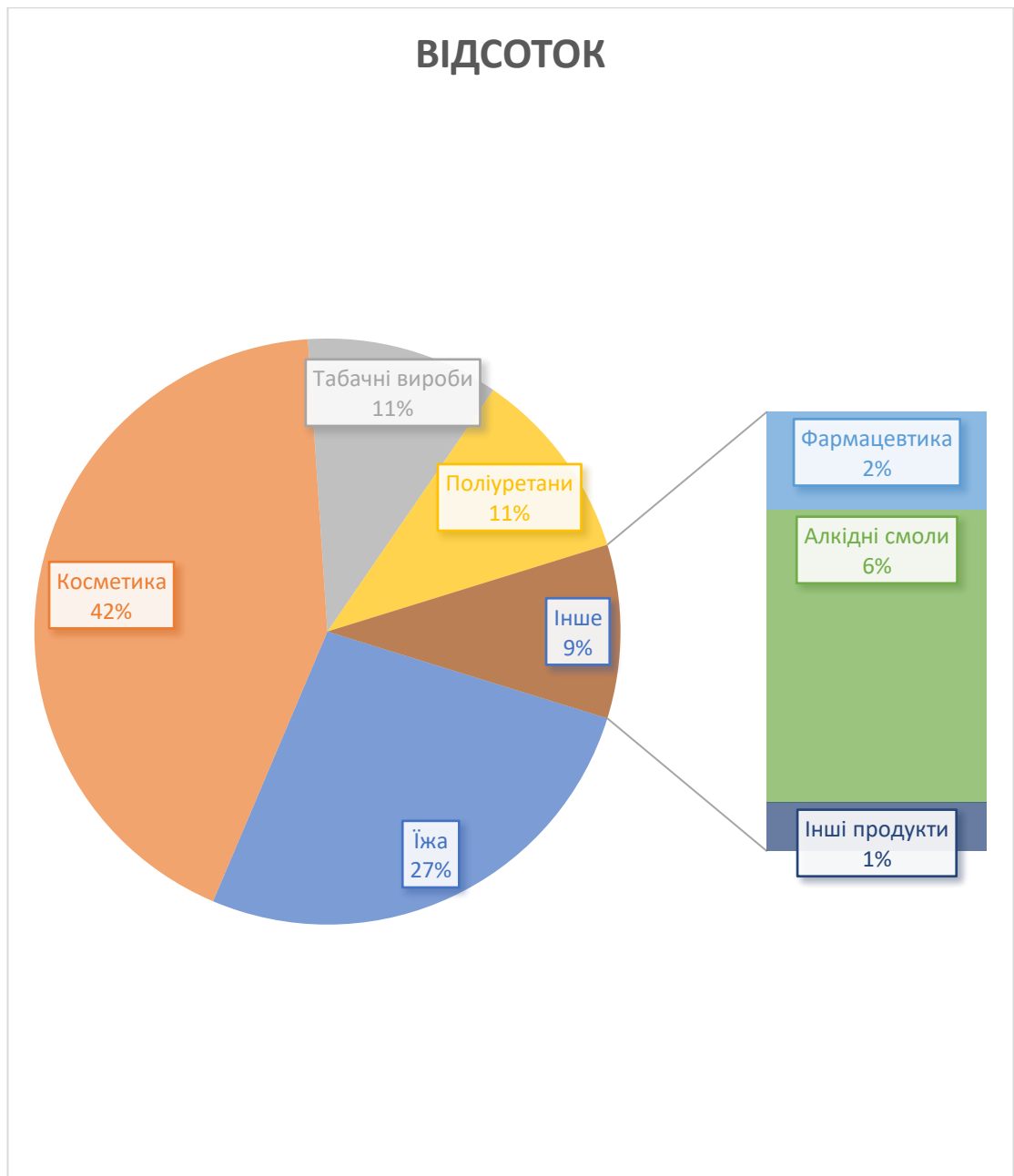


Рис 1.6.2 Використання гліцеролу в середньому у світі.

Приблизний світовий попит на гліцерин у 2006 році становив від 93 000 до 95 000 тонн. Зі зростанням виробництва біопалива, зростає кількість виробленого гліцерину і із-за цього зменшується його вартість. Отже виникає потреба до переробки гліцерину на інші корисні продукти, такі як: гліколі, естери, акролеїн, епіхлоридні резини (полімери), терт-бутилові ефіри [28].

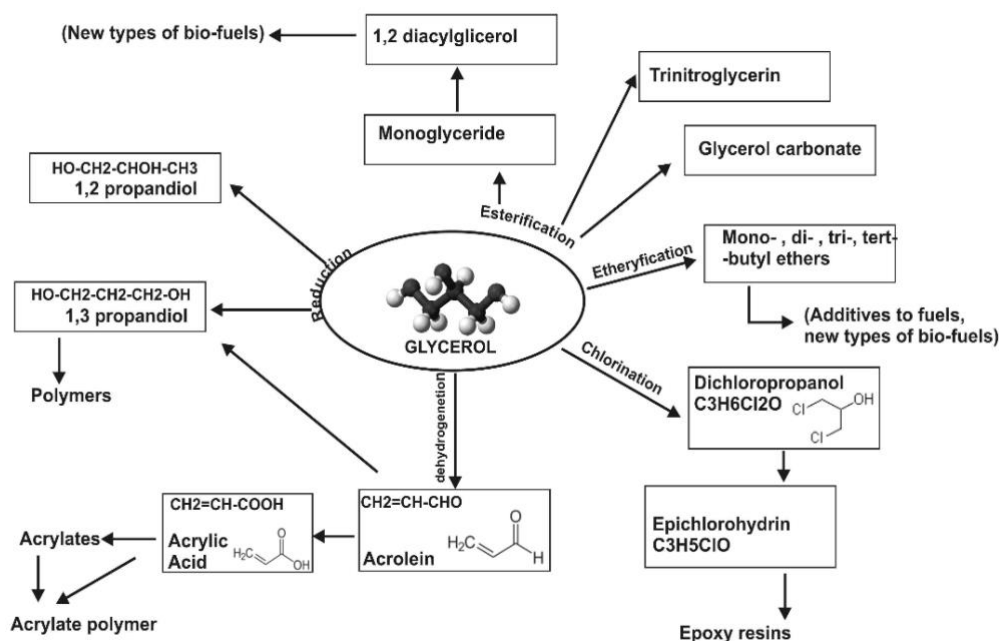


Рис 1.6.3 Методи переробки гліцерину та можливі продукти [28].

На рисунку 1.6.4 представлена схема перетворення гліцерину на інші корисні продукти за участю кислотних центрів Бренстеда (BAS) та кислотних центрів Льюїса (LAS). Через взаємодію з кислотними центрами Бренстеда та Льюїса можуть бути отримані наступні продукти: ацетол, ацетон, 3-гідроксипропаналь, акролеїн, оцтовий альдегід, аліловий спирт. Взаємодія з кислотними центрами Бренстеда дає наступні продукти: 3-гідроксипропаналь, акролеїн, оцтовий альдегід, аліловий спирт. Аліловий спирт через реакції дегідратації гліцеролу та переносу водню [29]. Для цього потрібен сильний кислотний центр Бренстеда [29].

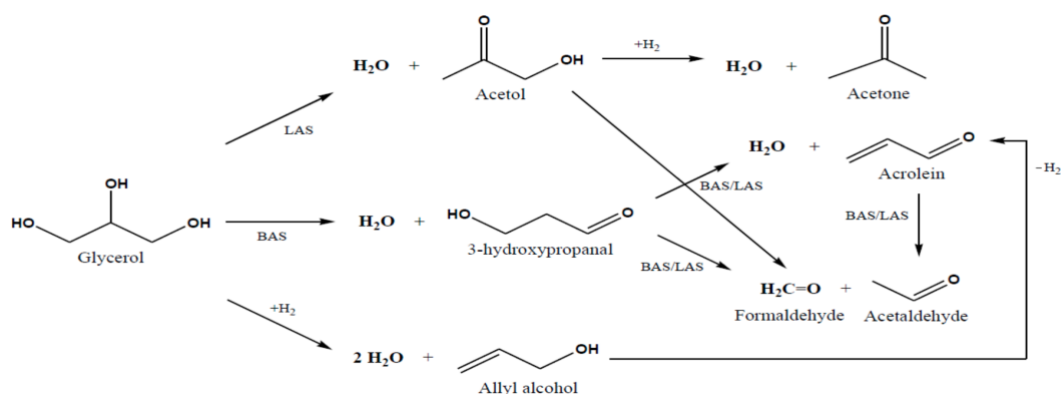


Рис 1.6.4 [29]. Можливі продукти реакції за участі кислотних центрів Льюїса та Бренстеда.

Цеоліти структурного типу MOR, які мають 2 типи центрів, можуть виявитися ефективними каталізаторами для реакції перетворення гліцерину у більш цінні продукти органічного синтезу. Наявність ієрархічної структури може сприяти ефективному транспорту продуктів реакції та запобігати коксуванню поверхні цеоліту. В цій роботі ми намагалися розв'язати кілька завдань - по-перше, синтезувати ієрархічні алюмосилікатні цеоліти структурного типу MOR та, по-друге, провести часткове видалення алюмінію та кремнію, дослідити пористу структуру, природу та концентрацію кислотних центрів, вивчити каталітичну активність.

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1 Методика синтезу та обробки цеолітів.

Нами було синтезовано цеоліт структурного типу MOR. Після цього він піддався обробці лугом та кислотою у різних концентраціях з метою зміни структури та впливу на каталітичні властивості. Кислотна або лужна обробка цеоліту призводила до селективного видалення атомів Al або Si із структури. За допомогою HCl видалялися атоми Al, за допомогою NaOH видалялися атоми Si.

Методика синтезу: було взято 7.89 грам гранул NaOH та 12.485 грам $Al(NO_3)_3$ і розчинено у 69.5 грам деіонізованої води. Розчин добре перемішали та повільно додали колоїдний силікагель 50g Ludox AS30 (масова частка 30% у водному розчині) при перемішуванні на великій швидкості. Молярна композиція утвореного морденіту була $12Na_2O:100SiO_2:2Al_2O_3:500H_2O$. Після цього речовину перенесли у вкритий тефлоном автоклав та речовина була витримана 20 годин при кімнатній температурі. Потім гідротермально нагріта протягом 5 днів у печі при 180 °C. Після гідротермальної обробки дістали продукт з автоклаву, промили великою кількістю дистильованої води та висушили при 120 °C.

На кожному етапі обробки частина відокремлювалася для досліджень, інша частина піддавалася подальшій обробці.

Кислотою обробляли цеоліт у круглодонній колбі з дефлегматором при температурі 60 °C протягом 2-х годин з перемішуванням магнітним якорем. Після цього промивали осад великою кількістю дистильованої води під вакуумом. Мінімум використаної води був 1.5 літри. В середньому промивали осад використовуючи 2 літри дистильованої води, доки рН не ставав нейтральним.

При обробці лугом (NaOH) розчин закривали у пластиковому стаканчику при кімнатній температурі з магнітним якорем. Перемішування відбувалося протягом 2-х годин, після чого осад фільтрувався та промивався дистильованою водою на колбі Бунзена та воронці Бюхнера з фільтрувальним

папером, використовуючи 2 літри дистильованої води доки рН (кислотність) не ставав нейтральним (7.0).

Номер зразку MOR	Етапи послідовної обробки.
1	Не оброблявся
2	1. 6M HCl
3	1. 6M HCl 2. 0.5M NaOH
4	1. 6M HCl 2. 0.25M NaOH
5	1. 6M HCl 2. 0.1M HCl 3. 0.5M. NaOH
6	1. 6M HCl 2. 0.1M HCl 3. 0.25M NaOH
7	Зразок 5 та 6 змішали та обробили 6M HCl, 3M NaOH

Таблиця 3.1. Зразки

2.2 Методи аналізу зразків

2.2.1 Рентгенофазний аналіз

Рентгенофазний аналіз використовується для дослідження структури та фазового складу досліджуваних зразків цеолітів. Саме цим методом доводиться, що структура отриманих цеолітів відповідає певному структурному типу.

Обладнання: Дифрактометр Bruker D8 Advance.

CuK_α випромінювання, $\lambda_{\text{Cu}}=1,54184 \text{ \AA}$.

Діапазон кутів $2\theta = 0,5 - 60^\circ$ з кроком $0,05^\circ$. Витримка – 3с в кожній точці.

Положення піків відносилися з точністю $0,05^\circ$.

2.2.2 Потенціометричне титрування

Даний метод використовується для дослідження кислотності твердих матеріалів. У методі потенціометричного титрування використовують 0,1M розчин солей сильних електролітів (наприклад, NaCl, NaNO_3) для створення потрібної йонної сили та компенсації поверхневого заряду протийонами. За допомогою цього методу можна дослідити концентрації кислотних центрів різної сили цеоліту.

Аналіз кривих потенціометричного титрування був запропонований Граном. Він запропонував досліджувати концентрації та константу кислотності (pK_a) кислотних центрів за допомогою кривих потенціометричного титрування, що базується на знаходженні лінійних ділянок кривих потенціометричного титрування в координатах $V \times 10^{-pH}$ від V [30].

Якщо криву потенціометричного титрування продиференціювати в координатах $V \times 10^{-pH}$ від V , то піки на отриманій кривій будуть відповідати певним типам кислотних центрів. Цей метод дозволяє точно дослідити найбільш сильні центри, які мають найбільше значення для реакцій. Однак також досліджується сили слабких кислотних центрів та центрів середньої сили. За цією методикою можна досліджувати концентрацію кислотних центрів цеоліту.

Прилад: Автоматичний потенціометричний титратор Mettler Toledo.

Титрант: 0.1M NaOH

Умови: перемішування, наважка 0.2 грама була додана у розчин 40 мл NaNO_3 0.05M.

2.2.3 Каталітичні дослідження

Каталітичне дослідження проводилося у реакторі та досліджувалося методом хроматографії. Реактор мав вигляд кварцової труби з внутрішнім діаметром 10 мм, який був наповнений досліджуваними зразками цеолітів. Водно-гліцеринову суміш (10 об. % гліцерину, що відповідає 12,6 мас. %) подавали зі швидкістю 0,033 мл/хв у змішувач, нагрітий до 200 °C, з газоподібним гелієм, що подавався в нього зі швидкістю 30 мл/хв. Вміст гліцерину та рідких продуктів реакції (акролеїну, алілового спирту та оцтового альдегіду) контролювали за допомогою хроматографа «Хром-5» із полум'яно-іонізаційним детектором на колонці, наповненій карбопаком (Б). Отримані продукти аналізували на хроматографі ЛХМ-80 з детектором теплопровідності. Після цього вираховувалися вихід та селективність отриманих продуктів.

2.2.4 Метод адсорбції/десорбції азоту

За допомогою аналізатору пористих речовин «Sorptomatic-1990» була виміряна ізотерма адсорбції/десорбції азоту при 77К об'єметричним методом. Розподіл мезопор за розміром вираховувався за допомогою рівняння Барнетта-Джойнера-Халенді (ВЈН) [31], а питома площа поверхні зразків розраховувалась в діапазоні $0.1 \leq p/p_s \leq 0.3$ за рівнянням Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ). Розподіл мікропор за розміром досліджували методом Сайто-Фолі [32], а величини зовнішньої поверхні зразків обраховували з використанням методів T-Plot [33] та αS .

Розділ 3. Отримані результати, аналіз та обговорення.

3.1 Рентгенофазний аналіз.

Були проаналізовані 2 зразки: зразок 1 та зразок 7. Було взято саме 2 зразки через те, що зразок 1 є початковим, а зразок 7 піддавався найжорсткішій обробці кислотою та лугом і необхідно дослідити чи змінився структурний тип. Отже зразки перед цим, які піддавалися менш жорсткій обробці, точно будуть мати необхідний структурний тип MOR. 2 дифрактограми наведені нижче.

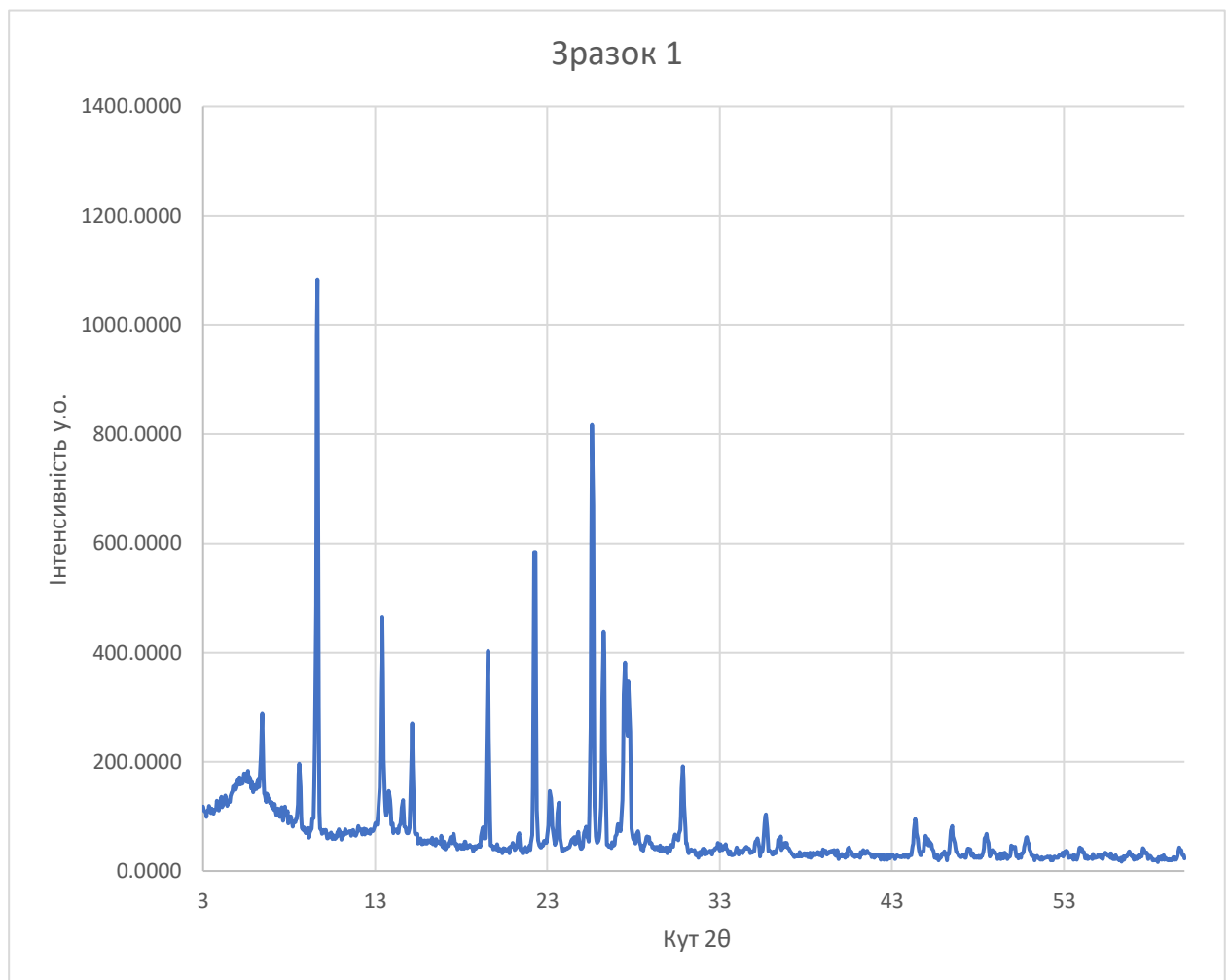


Рис. 3.1. Дифрактограма зразку 1 (цеоліту структурного типу MOR без обробок. Вихідна речовина)

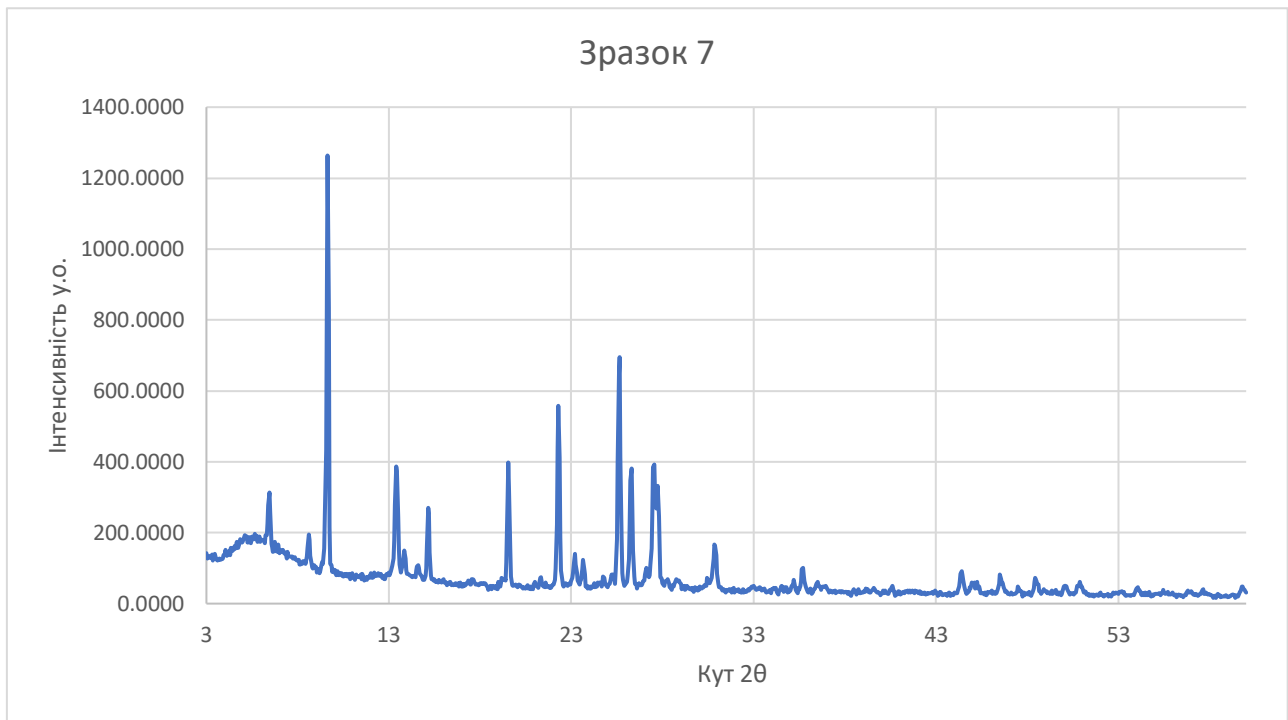


Рис. 3.2. Дифрактограма зразку 7 (цеоліт структурного типу MOR після усіх обробок)



Рис 3.3. Дифрактограма зразку 1 та 7 накладені один на інший. Синій – зразок 1, помаранчевий – зразок 7.

З отриманого аналізу можна зробити висновок, що структурний тип цеоліту MOR зберігся після обробок. Метод постсинтетичної обробки цеолітів

був потрібен для створення мезопор шляхом видалення атомів Si та Al зі зразків. Із-за цього могла відбутися руйнація цеоліту. Цим методом було доведено, що структурний тип цеоліту не змінився.

3.2 Потенціометричне титрування

Кожний з семи зразків дослідили методом потенціометричного титрування. Завдяки цьому методу були отримані методом Грана [29] константи pK_a різних кислотних центрів цеолітів. Були отримані 3 різні pK_a для зразків. pK_{a1} та pK_{a2} для цеолітів структурного типу MOR відповідають більш сильним та більш слабким кислотним центрам Бренстеда відповідно. pK_{a3} відповідає кислотним центрам Льюїса. Приклад одного з графіків наведено нижче, інші зразки досліджувалися тим самим методом. Даний метод дозволяє дізнатися концентрації різних кислотних центрів цеоліту. Концентрації центрів наведені у таблицці.

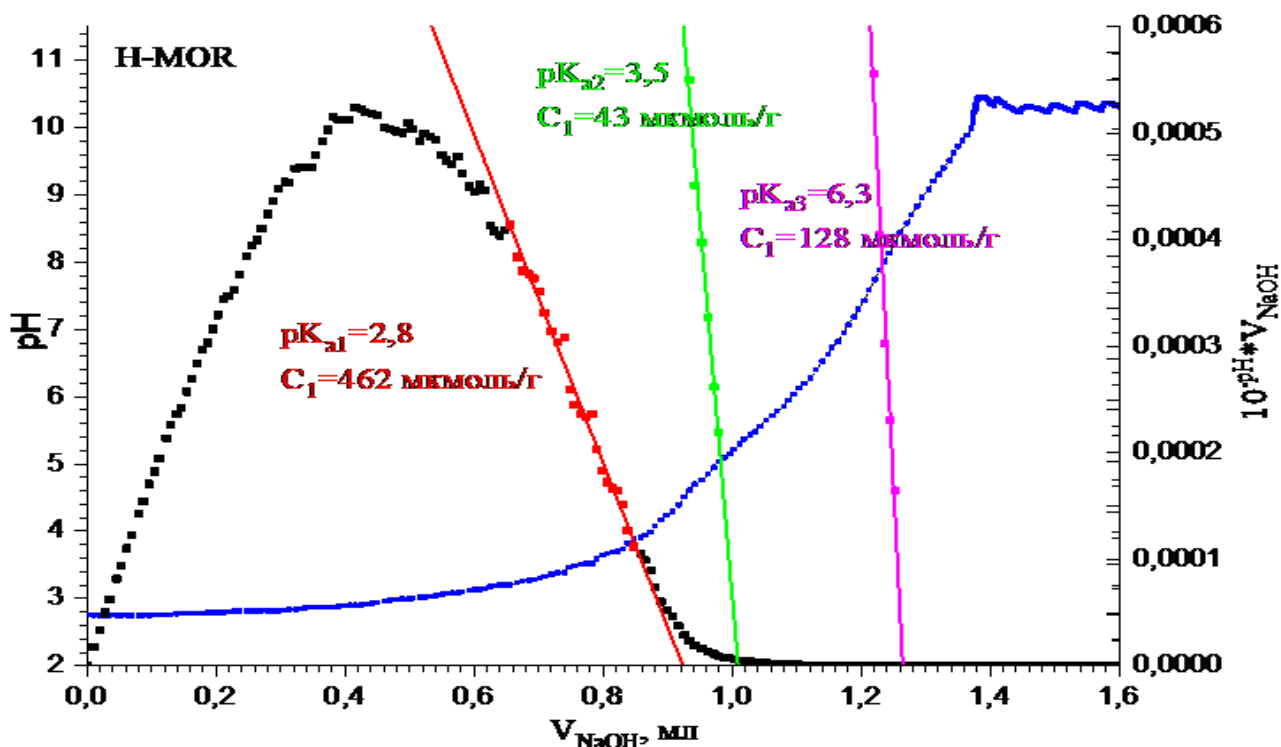


Рис 3.4. Графік та обрахунки першого зразку.

Цеоліти	pKa 1	pKa 2	pKa 3	C1, μmol /g	C2, μmol /g	C3, μmol /g	Сума центрів, μmol/g
HAISiMOR(NH ₄), Зразок 1	2,8	3,5	6,3	462	43	128	633
MOR_DEAL_6HCL, Зразок 2	3	3,4	6,7	504	0	238	742
MOR_HCL6_NaOH0.5, Зразок 3	3	4	6,8	354	71	230	655
MOR_HCL6_NAOH0.25, Зразок 4	3,1	3,3	6,8	338	17	278	633
MOR_HCL0.1_NAOH0.5_ HCl1, Зразок 5	3	3,6	6,6	413	47	227	687
MOR_HCL0.1_NAOH0.25 _HCl1, Зразок 6	2,9	4,1	8,1	442	77	222	741
MOR_HCl6M_NaOH3M, Зразок 7	2,7	3,1	6,6	716	29	295	1040

Таблиця 3.1. Дані, отримані після обробки даних потенціометричного титрування.

З отриманих даних можна зробити висновок, що концентрація сильних кислотних центрів Бренстеда значно перевищує концентрацію кислотних центрів Льюїса для усіх зразків. Це сприяє отриманню наступних продуктів: 3-гідроксипропаналь, акролеїн, оцтовий альдегід, аліловий спирт. Після

обробок сума концентрацій усіх кислотних центрів зростає, що може свідчити про збільшення доступності кислотних центрів за рахунок збільшення розмірів пор. Відбувся зріст з 633 $\mu\text{моль/г}$ у першому зразку до 1040 $\mu\text{моль/г}$ у сьомому.

3.3 Каталітичні дані

Вибрані зразки були досліджені як каталізатори у реакції дегідратації гліцерину. Дослідження проводили згідно методики описаної у розділі 2.2.3. Були отримані дані каталітичного дослідження: виходи продуктів та селективність.

$$\text{Вихід, } x(\%) = \frac{\text{Кількість моль гліцеролу прореагованого}}{\text{Кількість моль гліцеролу, введеного у реакцію}} \times 100$$

Каталізатор	Час, год	Оцтовий альдегід	Аліловий спирт
Зразок 2 2 Н-Mor deAl HCl 0,5238 g	1	9,8	14,1
	2	8,8	14,1
	3	6,2	8,6
	4	3,9	5,6
Зразок 1 3-4 NH ₄ -Mor H ⁺ form 0.5597 g	1	12,6	16,5
	2	18,5	21,1
	3	16,4	14,1
	4	14,16	9,0
	5	6,9	5,3
Зразок 3 4 -4 Mor DeAl 0.6690 g	1	14,2	17,7
	2	11,7	13,4
	3	10,0	9,6
	4	6,6	6,4
	5	5,8	4,9
Зразок 4	1	3,6	7,8

5-4 Mor DeAl 0.8240 g	2	6,28	9,6
	3	6,6	8,6
	4	6,3	5,3
Зразок 7 6-4 Mor 0.6979 g	1	9,8	13,6
	2	6,6	10,5
	3	8,9	8,6
	4	6,3	6,1

$$\text{Селективність, } S_i(\%) = \frac{\text{Кількість моль продукту } i}{\text{Кількість моль гліцеролу, введеного у реакцію}} \times 100$$

Каталізатор	Час, год	Оцтовий альдегід	Аліловий спирт
Зразок 2 2 Н-Mor deAl HCl 0,5238 g	1	51,0	49,0
	2	48,5	51,5
	3	52,1	47,9
	4	51,3	48,7
Зразок 1 3-4NH ₄ -Mor H ⁺ form 0.5597 g	1	53,3	46,7
	2	56,8	43,2
	3	63,6	36,4
	4	70,1	29,9
	5	65,9	34,1
Зразок 3 4-4 Mor DeAl 0.6690 g	1	54,7	45,3
	2	56,6	43,4
	3	61,1	38,9
	4	60,8	39,2
	5	64,1	35,9
Зразок 4	1	40,7	59,3

5-4 Mor DeAl 0.8240 g	2	49,2	50,8
	3	53,5	46,6
	4	63,9	36,1
Зразок 7 6-4 Mor 0.6979 g	1	52,0	48,0
	2	48,4	51,6
	3	60,9	39,1
	4	60,8	39,2

Таблиця 3.2. Вихід та селективність продуктів перетворення гліцерину на морденітах

Виходячи з отриманих каталітичних даних, можна зробити висновок, що були отримані саме 2 основні продукти реакції: оцтовий альдегід та аліловий спирт. Інші продукти не детектувалися. Для обох продуктів необхідна наявність кислотних центрів Бренстеда, а не Льюїса. Це свідчить про те, що молекули гліцеролу взаємодіяли саме з кислотними центрами Бренстеда. Також виходячи з порівняння зміни селективності з часом можна зробити висновок, що шлях отримання оцтового альдегіду переважає над шляхом отримання алілового спирту. Ця тенденція спостерігається майже у всіх зразках. Зразок 4 за першу годину показує більшу селективність оцтового альдегіду, а не алілового спирту, хоча за 4 години тенденція повністю змінюється і селективність оцтового альдегіду переважає. Зразок 2 не показав значно більшої селективності за оцтовим альдегідом ніж за аліловим спиртом. Загальний висновок каталітичних досліджень: гліцерол взаємодіяв з сильними кислотними центрами Бренстеда, із-за чого були отримані: оцтовий альдегід та аліловий спирт. Оцтовий альдегід та аліловий спирт за першу годину мали майже однакову селективність. На прикладі зразку 7 селективність за першу годину дослідження оцтового альдегіду була 52%, алілового спирту 48%. За 4 години селективність оцтового альдегіду склала 60,8%, алілового спирту 39,2%. Оцтовий альдегід має більшу селективність ніж аліловий спирт.

3.4 Адсорбція азоту

Ізотерма адсорбції азоту для ієрархічного цеоліту структурного типу MOR (зразок 7), наведена на рис 3.5 Її відносять до I типу згідно класифікації IUPAC. Це вказує на наявність в структурі великої частки мікропор. Досліджуваний зразок 7 має високе значення питомої поверхні: 496,5 м²/г. Діаметр мікропор зразку 7 складає 8,8Å. Об'єм мікропор складає 0,18 см³/г. Для ієрархічного цеоліту структурного типу MOR мікропори здебільшого локалізовані поблизу поверхні та перетворюються на впадини.

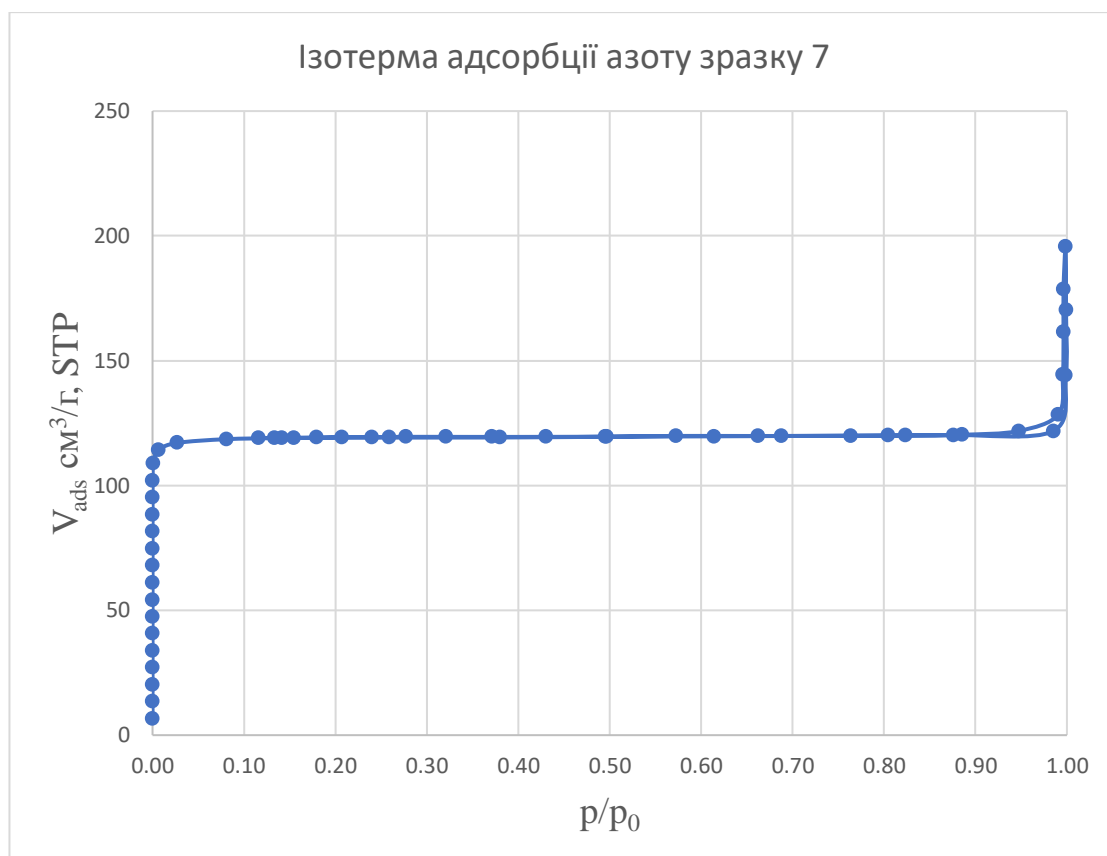


Рис 3.5. Ізотерма адсорбції азоту для зразка 7.

З ізоТЕРМИ адсорбції азоту можна зробити висновок, що переважають саме мікропори і не спостерігаються мезопори. Шляхом постсинтетичної обробки була спроба отримати більшу площу поверхні та більш розвинену пористість, що б продовжило життя каталізатора, в ідеалі ціль була отримати мезопори. Однак у 7 зразку спостерігається тільки мікропориста структура.

Висновки

1. З метою одержання ефективного каталізатора реакції дегідратації гліцерину було синтезовано алюмосилікатний цеоліт структурного типу MOR, проведено його постсинтетичну обробку у лужному (NaOH) та кислому (HCl) середовищі. Показано, що запропонована методика обробки не є достатньо жорсткою, та не призводить до утворення ієрархічних (мікрomezопористих) структур.
2. В результаті часткового розчинення кремнійалюмінієвого каркасу площа поверхні одержаних пористих матеріалів зростає до 465 м²/г, питомий об'єм мікропор – до 0.18 см³/г без втрати кристалічності цеолітної фази.
3. Запропонований метод пост синтетичної обробки дозволяє збільшити кількість доступних для титрування (а отже і для гліцеролу) кислотних центрів на поверхні та в мікропорах зразків з 630 до 1040 мкмоль/г в залежності від умов обробки, а також варіювати співвідношення кислотних центрів Льюїса та Бренстеда.
4. Показано, що зростання концентрації кислотних центрів Бренстеда разом із зменшенням кількості кислотних центрів Льюїса зміщує рівновагу реакції дегідратації гліцерину в бік утворення алілового спирту та оцтового альдегіду як основних продуктів реакції з максимальними виходами 18,5 та 21,1 % відповідно.

Список використаних джерел

1. Čejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P., Zeolites in Catalysis: Properties and Applications. RSC Catal. Ser. No. 28, 2017.
2. Introduction to Zeolite Science and Practice. In Introduction to Zeolite Science and Practice, Eds. Jacobs, P.A.; Flanigen, E.M.; Jansen, J.C.; van Bekkum, H., 2001; 137, 1-1078.
3. Čejka, J.; van Bekkum, H., Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects. Elsevier Science 2005.
4. Mitchell, S., Pinar, A., Kenvin, J. *et al.* Structural analysis of hierarchically organized zeolites. *Nat Commun* **6**, 8633 (2015).
<https://doi.org/10.1038/ncomms9633>
5. Abraham, A.; Lee, S.-H.; Shin, C.-H.; Hong, S.B.; Prins, R.; van Bokhoven, J.A. Influence of framework silicon to aluminium ratio on aluminium coordination and distribution in zeolite Beta investigated by ²⁷Al MAS and ²⁷Al MQ MAS NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2004. **6**, 3031–3036.
6. Palčić, A., & Valtchev, V. (2020). *Analysis and control of acid sites in zeolites. Applied Catalysis A: General*, 117795. doi:10.1016/j.apcata.2020.1177
7. Li, G., Liu, C., Rohling, R., Hensen, E. J. M., & Pidko, E. A. (2018). *Lewis Acid Catalysis by Zeolites* * *These authors contributed equally. *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials*, 229–263. doi:10.1016/b978-0-12-805057-6.00007-7
8. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective Nils E. R. Zimmermann and Maciej Haranczyk *Crystal Growth & Design* **2016** *16* (6), 3043-3048 DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00272
9. C. Wang, H. Shi, and Y. Li, “Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 10, pp. 4328–4333, 2012.

10. L. Deng, Q. Xu, and H. Wu, "Synthesis of zeolite-like material by hydrothermal and fusion methods using municipal solid waste fly ash," *Procedia Environmental Sciences*, vol. 31, pp. 662–667, 2016.
11. Y. Xiao, N. Sheng, Y. Chu, and Y. Wang, Q. Wu, X. Liu, F. Deng, X. Meng, and Z. Feng, "Mechanism on solvent-free crystallization of NaA zeolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 237, pp. 201–209, 2017.
12. N. O. Omisanya, C. O. Folayan, S. Y. Aku, and S. S. Adefila, "Synthesis and characterization of zeolite a for adsorption refrigeration application," *Advances in Applied Science Research*, vol. 6, pp. 3746–3754, 2012.
13. Al-Jubouri, S.M.; Holmes, S.M., Hierarchically porous zeolite X composites for manganese ion-exchange and solidification: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng. J.*, 2017, 308, 476-491.
14. de St. Claire Deville, H. *Compt. Rend.* **1862**, 54, 324
15. Davis, M. E.; Lobo, R. F. Zeolite and molecular sieve synthesis *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756– 768 DOI: 10.1021/cm00022a005
16. Breck, D. W. Crystalline zeolite Y. U.S. Patent 3130007, 1964.
17. Argauer, R. J.; Landolt, G. R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Patent 3702886 A, 1972.
18. Liu, Z.; Wang, Y.; Xie, Z. Thoughts on the future development of zeolitic catalysts from an industrial point of view *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 22– 38 DOI: 10.1016/S1872-2067(10)60299-9
19. Zheng, N.; Bu, X.; Wang, B.; Feng, P. Microporous and photoluminescent chalcogenide zeolite analogs *Science* **2002**, 298, 2366– 2369 DOI: 10.1126/science.1078663
20. T. Pan, Z. Wu, C. Alex, and K. Yip, "Advances in the green synthesis of microporous and hierarchical zeolites: a short review," *Catalysts*, vol. 9, pp. 1–18, 2019.

21. History and Utility of Zeolite Framework-Type Discovery from a Data-Science Perspective Nils E. R. Zimmermann and Maciej Haranczyk *Crystall. Growth & Design* **2016** 16 (6), 3043-3048 DOI: 10.1021/acs.cgd.6b00272
22. Shewaye Temesgen,¹and Mamaru Bitew. A short review on synthesis, characterization and applications of Zeolites. 28 sept 2021. Volume 2021 | Article ID 6637898 | <https://doi.org/10.1155/2021/6637898>
23. C. Wang, H. Shi, and Y. Li, “Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts,” *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 10, pp. 4328–4333, 2012.
24. <https://www.ch.ic.ac.uk/vchemlib/course/zeolite/applications.html>
25. <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/mordenite-zeolite.html>
26. Leonard R. J. The hydrothermal alteration of certain silicate minerals. *Economic Geology*, 1927(1):18-43.
27. F. Haimidi, R. Dutartre, F. diRenzo, A. Bengueddach, F. Fajula, in: *Proceedings of the 12th International Zeolite Conference 3 (1999)* 1803.
28. Bajpai P K, Rao M S, Gokhale K V G K. Synthesis of mordenite type zeolite. *Zeolites*, 1986, 6 (1): 2-8.
29. Pala-Rosas, I., Contreras, J. L., Salmones, J., Zeifert, B., López-Medina, R., Navarrete-Bolaños, J., ... Fragoso-Montes de Oca, A. A. (2021). Catalytic Deactivation of HY Zeolites in the Dehydration of Glycerol to Acrolein. *Catalysts*, 11(3), 360. doi:10.3390/catal11030360
30. Gran, G. // *Analyst*, 1952, 77, pp 661- 671.
31. Marek Stelmachowski. ECOLOGICAL CHEMISTRY AND ENGINEERING S. Utilization of glycerol, a by-product of the transesterification process of vegetable oils: A review. 2011
32. Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73 (1), 373-380.
33. Saito, A.; Foley, H.C. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE J.*, 1991, 37, 429–436.