

УДК 549.67+544.478+54.055

СИНТЕЗ ВЫСОКОАКТИВНЫХ НАНОЦЕОЛИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗМОЛА, ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ДЕАЛЮМИНИРОВАНИЯ

© 2021 г. П. С. Кузнецов^{1, 2, *}, К. И. Дементьев¹, Т. А. Паланков¹, Д. С. Калмыкова¹, В. В. Малявин¹, А. Д. Сагардзе¹, А. Л. Максимов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, проспект Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*E-mail: pkuznetsov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.12.2020 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Проведен анализ методов получения цеолитов с размером частиц 50–200 нм с использованием методов механического измельчения на бисерных мельницах (так называемый подход “top-down”). Показано, что процесс измельчения можно описать кинетическим уравнением первого порядка, однако до сих пор неизвестны математические модели, позволяющие предсказывать размер частиц и степень кристалличности цеолитов после измельчения на основе параметров этого процесса. Одновременно с измельчением протекает процесс деструкции решетки цеолита, что приводит к уменьшению степени его кристалличности и активности в каталитических реакциях. Перспективными способами восстановления структуры цеолита после измельчения могут быть перекристаллизация и деалюминирование, при этом крайне важен выбор условий подобной постобработки. Рассмотрена эволюция текстурных и кислотных свойств цеолитов при измельчении; обсуждено влияние условий измельчения на каталитическую активность цеолитов в различных реакциях. Основным эффектом снижения размера частиц цеолитных катализаторов является увеличение их активности и снижение скорости дезактивации.

Ключевые слова: цеолиты, механический размол, наноцеолит, перекристаллизация цеолитов, деалюминирование, гетерогенный катализ, каталитическая активность

DOI: 10.1134/S2414215821010068

Гетерогенные катализаторы играют ключевую роль в современных процессах глубокой переработки нефти. Одним из крупнотоннажных компонентов катализаторов являются цеолиты [1–6], представляющие собой кристаллические алюмосиликаты каркасной структуры, имеющие однородные поры молекулярных размеров. Активность цеолитов в катализе определяется наличием кислотных центров различного типа и силы, располагающихся внутри пор [7–10]. Известно около 40 природных и более 200 типов синтетических цеолитов, однако в промышленности используется не более 6–7 [11]. В качестве катализаторов в основном применяют синтетические цеолиты, так как они дешевле природных аналогов, имеют высокую однородность структуры и не содержат примеси [12–14].

Промышленные катализаторы представляют собой системы, содержащие помимо цеолитов ряд других компонентов: носитель, связующее и широкий спектр добавок различного типа. Ха-

рактеристики современных цеолитных катализаторов позволяют использовать их как в традиционных реакторных системах, так и в реакторах с движущимся слоем катализатора для крекинга нефтяных фракций [15–18].

Повышение доли тяжелых нефтей в структуре мировой нефтедобычи, а также тенденция к увеличению глубины переработки нефтяных остатков обуславливают необходимость поиска способов интенсификации процессов нефтепереработки, одним из которых является модификация катализаторов для повышения активности и снижения скорости их дезактивации. Перспективным направлением модификации цеолитов является снижение размера их частиц с 10–50 мкм до 10–200 нм [19–21], что приводит к увеличению удельной площади поверхности катализаторов и существенному повышению числа активных центров на внешней поверхности [22, 23]. Уменьшение размера частиц катализатора способствует повышению скорости диффузии тяжелых моле-

кул сырья к активным центрам и облегчению десорбции молекул продуктов с поверхности катализатора, что, в свою очередь, приводит к резкому ускорению реакции превращения тяжелых компонентов сырья, а также снижению скорости дезактивации катализаторов [24, 25]. Кроме того, скорость ионного обмена цеолитов существенно увеличивается при уменьшении размера их частиц [26, 27].

Существует два подхода к получению наноцеолитов – непосредственный химический синтез [28–30] и механический высокоэнергетический размол коммерчески доступных цеолитов посредством планетарных и бисерных мельниц [31–35]. Основным недостатком химического синтеза является сложность контроля распределения частиц по размерам, а также неизбежность образования существенного количества крупных частиц, трудно отделимых от основной массы цеолита, особенно при непрерывном производстве.

Механический размол широко применяется для измельчения материалов различной прочности [36–39]. Преимуществом размола является быстрое и эффективное измельчение крупных частиц с начальным размером 1–5 мм до субмикрометрических размеров [40, 41] вне зависимости от материала частиц [42–45]. В этой связи размол представляется актуальным способом для получения наноцеолитов.

Условно, размол можно разделить на два типа: сухой измельчение, проводимое при непосредственном контакте измельчаемого и мелющего материалов, и “мокрое” измельчение с использованием жидкой среды, в качестве которой обычно применяют воду [46, 47]. Сухой размол используется при измельчении руд и строительных материалов малой твердости, способных взаимодействовать с водой в ходе измельчения (фосфоритная мука, угольная пыль, цемент) [48]. Мокрый помол применяется чаще всего при обогащении полезных ископаемых методом флотации и извлечении ценных компонентов химическим путем [49, 50].

Разрушение частиц материала в бисерной мельнице происходит при условии, что частица захватывается в зону измельчения и подвергается при этом эффективному разрушению. Вероятность захвата определяется текучестью измельчаемой системы, переносом частиц в мельнице, а также склонностью частиц к агломерации, в то время как вероятность разрушения размалываемой частицы связана с ее прочностью. Итоговая вероятность измельчения материала является произведением этих двух вероятностей. При снижении размера частиц до субмикрометрических размеров, во время сухого измельчения вероятность захвата существенно снижается из-за изменения физико-химических свойств системы частиц [51], при этом на отдельные частицы переда-

ется недостаточное механическое воздействие для разрушения [52]. При переходе от сухого к мокрому измельчению удельная скорость разрушения большинства материалов увеличивается практически вдвое за счет снижения адгезии частиц измельчаемого материала к мелющей поверхности (шары, бисер) и уменьшения скорости агломерации наночастиц [51]. Кроме того, жидкая среда позволяет равномерно распределить механическое воздействие бисера на измельчаемый материал, что приводит к повышению скорости разрушения и производительности помола [53]. Недостатком мокрого помола является повышение вязкости системы “измельчаемый материал–среда” со снижением среднего размера частиц, что приводит к снижению общей степени измельчения [54, 55]. В целом для получения наноцеолитов больше подходит методика мокрого измельчения.

Размол цеолитов на мельнице даже при малых временах размола сопровождается разрушением их кристаллической структуры вплоть до полностью аморфного состояния [56–58]. Неупорядоченные алюмосиликаты обладают низкими активностью и селективностью в кислотном катализе [59]. Для восстановления кристаллической структуры аморфизированных цеолитов можно применить перекристаллизацию из алюмо- и кремнийсодержащих сред: растворов силикатов и алюмосиликатов, маточных растворов синтеза цеолита и т.д. Особенностью этого метода является необходимость тщательного подбора состава среды для перекристаллизации, который должен соответствовать условиям равновесия при синтезе цеолитов этого типа [60, 61]. Другим методом воздействия на структуру цеолитов является dealюминирование, проводимое различными агентами, чаще всего растворами кислот. Как правило, кислотное dealюминирование используют для изменения пористой структуры цеолита путем направленного воздействия на дефекты внутри кристаллов, так как бездефектная решетка проявляет большую стойкость к воздействию кислот [62]. В случае цеолита с низкой кристаллическостью данный способ позволяет частично или полностью удалить аморфную фазу с поверхности частиц. Оба метода – перекристаллизация и dealюминирование – могут применяться как совместно, так и отдельно друг от друга.

Цель обзора – анализ и обобщение литературы, посвященной способам получения цеолитов с высокой степенью кристаллическости и субмикрометрических размеров частиц путем механического размола и последующего восстановления их кристаллической структуры различными методами. Отдельный раздел посвящен обсуждению влияния размера частиц и степени кристаллическости цеолитных катализаторов на их активность и селективность в различных каталитических реакциях.

КИНЕТИКА МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗМОЛА ЦЕОЛИТОВ НА БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В настоящее время не существует общей теории, которая могла бы полностью учесть все факторы, влияющие на размол частиц, однако принимаются попытки по ее созданию [63–79]. Кинетику измельчения в шаровых мельницах описывают в рамках двух основных моделей, базирующихся на оценке отношения энергии к размеру частиц или балансе распределения энергии размола на частицы. Скорость разрушения частиц *i*-ого размера характеризуется кинетическим уравнением первого порядка, имеющим вид [63, 64]:

$$r_i = \frac{d[w_i(t)W]}{dt} = -S_i w_i(t)W, \quad (1)$$

где $w_i(t)$ – массовая доля частиц *i*-ого размера; W – общая масса порошка в мельнице; S_i – удельная скорость разрушения (помола) частиц *i*-ого размера.

При условии, что общая масса и удельная скорость разрушения (S_i) в ходе размола не меняется, $w_i(t)$ можно представить в следующем виде:

$$w_i(t) = w_i(0) \exp(-S_i t), \quad (2)$$

где $w_i(t)$ и $w_i(0)$ – массовая доля частиц *i*-ого размера в момент времени *t* и начальный момент времени соответственно [65].

Кинетическое уравнение (2) позволяет определить долю размолотых частиц, но не их распределение по размерам и количеству, хотя измельчение частиц одинакового размера приводит к образованию целого ряда продуктов с разным размером. Конечное распределение по размерам можно описать с использованием первичной функции разрушения $B_{i,j}$, определяющей время разрушения материала, а полученные в ходе размола фрагменты смешиваются с общей массой частиц в мельнице. Индексы *j* и *i* означают исходный *i*-ый (или меньше) размер частиц соответственно. Функция $B_{i,j}$ определяется свойствами измельчаемого материала, в то время как S_i зависит от свойств как материала, так и условий размола [65, 66].

Функцию распределения первичного разрушения можно использовать для определения скоростей разрушения размалываемого материала [67], как показано в уравнении (3).

$$\begin{aligned} \frac{d[w_i(t)W]}{dt} = \\ = -S_i w_i(t) + \sum_{\substack{j=1 \\ j>1}}^{j-1} b_{i,j} S_j w_j(t) \text{ для } n \geq i \geq j \geq 1, \end{aligned} \quad (3)$$

где $b_{i,j}$ – доля частиц размера *j*, которые размельчаются до размера *i* при первичном разрушении.

Эти значения легко представить в кумулятивной форме:

$$B_{i,j} = \sum_{k=n}^i b_{k,j}, \quad (4)$$

где $i = n$ – наименьший размер частиц; а $i = 1$ – наибольший размер частиц.

Детальное исследование кинетики периодического измельчения показало наличие эффекта, приводящего к замедлению разрушения частиц. В процессе мокрого размола этот эффект проявляется, в частности, при повышении вязкости суспензии [68, 69], которая увеличивается с количеством размолотых мелких частиц. С другой стороны, при высоких концентрациях размалываемого вещества происходит накопление слоя частиц на корпусе мельницы, что приводит к уменьшению эффективного диаметра мельницы, и в конечном итоге бисер начинает прилипать к этому слою. Это приводит к уменьшению скорости подъема частиц с дна реактора и к замедлению перемешивания бисера, в связи с чем скорость размола начинает снижаться [70]. Снижение удельной скорости разрушения в равной степени относится ко всем типам мельниц (вертикальные и горизонтальные) и проявляется в разной степени в зависимости от свойств размалываемого материала, вероятно, из-за существенных различий в силах притяжения между частицами [67].

Эффект замедления размола может быть учтен за счет введения коэффициента замедления K , его можно рассчитать как отношение удельных скоростей разрушения при высокой и средней (стандартной) степени измельчения [71]. Коэффициент снижается, когда мелкие частицы в большом количестве накапливаются в мельнице, что отражает уменьшение степени размола за счет описанных выше причин.

Функция $B_{i,j}$ при периодическом измельчении не зависит от коэффициента замедления. Если значения $B_{i,j}$ не меняются, то время измельчения, необходимое для достижения заданного распределения по размерам, должно увеличиваться [67].

Наиболее простым способом расчета удельной скорости разрушения (S_i) является использование графического метода спрямляющих координат, при котором угол наклона прямой, аппроксимирующей зависимость логарифма доли частиц w_i от времени, пропорционален S_i . В работе [72] были представлены зависимости времени размола от количества размолотого образца для трех разных фракций цеолита размера 300–850 мкм. Эксперименты по измельчению проводили в стальной лабораторной шаровой мельнице при низкой загрузке шаров, равной 20% от объема и малой загрузке порошка, соответствующей фор-

мальному промежуточному заполнению пустого пространства шарового слоя $U = 0.5$. Суспензию после размола отфильтровывали и высушивали от воды. Полученные образцы разделяли на фракции при помощи сит и определяли конечное распределение частиц по размерам.

В результате были получены линейные зависимости массовой доли частиц заданного размера от t , подтверждающие первый порядок скорости размола [72]. Удельная скорость разрушения S_i уменьшается прямо пропорционально размеру частиц, что обусловлено повышенной прочностью частиц малого размера из-за отсутствия дефектов Гриффитса, характерных для крупных частиц. Кроме того, захват и подъем в зону размола частиц с меньшим размером по сравнению с более крупными частицами затруднен.

Удельную скорость разрушения (S_i) можно также рассчитать по следующему уравнению:

$$S_i = a_T(x_i/x_0)^\alpha, \quad (5)$$

где a_T – постоянная, зависящая от условий работы мельницы и ее характеристик; α – положительное число, характеризующее свойства размалываемого материала; x_0 и x_i – размер частиц в конце и начале размола соответственно.

Кумулятивную функцию распределения первичного помола ($B_{i,j}$) авторы [72] определяли при коротком времени помола (0.4 мин) с использованием следующего уравнения:

$$B_{i,1} \cong \log\left(\frac{1 - P_i(0)}{1 - P_i(t)}\right) / \log\left(\frac{1 - P_2(0)}{1 - P_2(t)}\right), \quad i > 1, \quad (6)$$

где $P_i(0)$ и $P_i(t)$ – совокупная весовая доля частиц i -ого размера в момент времени 0 и t соответственно.

Функцию $B_{i,j}$ можно рассчитать при помощи эмпирического уравнения:

$$B_{i,1} = \varphi \left(\frac{x_{i-1}}{x_1}\right)^\gamma + (1 - \varphi) \left(\frac{x_{i-1}}{x_1}\right)^\beta, \quad i > 1, \quad (7)$$

где x_i – максимальный размер частиц; коэффициенты γ , φ и β характеризуют свойства измельчаемого материала.

В результате кинетического моделирования было показано, что значения S_i для мокрого измельчения оказались выше, чем для сухого примерно в 1.7 раза, диаметр мельницы влияет на удельную скорость разрушения (S_i) цеолита: с увеличением диаметра мельницы значение S_i для сухого и влажного помола возрастает, а также показано, что скорость вращения мельницы влияет на значения S_i для цеолита: сначала S_i плавно увеличивается с увеличением скорости вращения, достигая максимума, после чего увеличение скорости вращения приводит к резкому снижению

показателя S_i . Схожая зависимость наблюдается для изменения абсолютной скорости разрушения от количества загружаемого бисера. Авторы работы [72] подробно описали теоретические основы размола, на основании которых можно оценить скорость разрушения цеолита, что является базовой характеристикой для построения кинетических моделей, а также проверили сходимость теоретической модели с экспериментальными данными.

Схожие исследования по изучению кинетики мокрого помола проведены в работе [74]. Авторы изучали высокопористые катализаторы на основе алюминия, которые используются для поглощения и очистки выхлопных газов. Средний размер частиц после размола составил 8 и 4 мкм для $Al(OH)_3$ и $\gamma-Al_2O_3$ соответственно. Вязкость суспензии, один из ключевых параметров, контролировали путем добавления соляной кислоты.

В качестве базовых уравнений использовали решение для кинетики первого порядка – равенства (2) и (5). В таком случае, функция помола имеет следующий вид:

$$B_{i,j} = \frac{1 - e^{-\left(\frac{x_{i-1}}{x_j}\right)^b}}{1 - e^{-(-1)}}. \quad (8)$$

В свою очередь, доля частиц размера j , которые размельчаются до размера i при первичном разрушении ($b_{i,j}$ в уравнении (3)) может быть выражена следующей формулой:

$$b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j}. \quad (9)$$

Для решения дифференциальных уравнений авторы использовали метод предиктора Адамса–Моултона [75], а для расчета кинетических констант – алгоритм Левенберга–Марквардта [76]. Данная модель с удовлетворительной точностью описывает размол частиц во всем диапазоне исследованных размеров, погрешность полученных расчетов не превысила ~15%.

Авторы также рассмотрели более простой способ, которым рассчитывали только скорость образования частиц менее заданного размера i (1 мкм). Количество полученных частиц большего размера зависит только от исходного количества размалываемого образца. Таким образом, если $P_{i,t}$ соответствует частицам большего, чем i , размера при времени размола t , отношение, описывающее измельчение, будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{dP_{i,t}}{dt} = -kP_{i,t}^c, \quad (10)$$

где k – коэффициент, зависящий от размера материала; c – константа. В случае, когда модель применяется в узком интервале размеров частиц,

предполагается, что k не зависит от размера и уравнение (9) имеет следующее решение:

$$P_{i,t}^{(1-c)} - P_{i,0}^{(1-c)} = -(1-c)kt. \quad (11)$$

Значения констант k и c были определены с помощью нелинейной регрессии с использованием метода Марквардта [76]. Погрешность полученных расчетов не превысила 5%, однако такая модель может быть использована только для частиц размером 1–4 мкм и менее.

Скорость разрушения цеолита является базовой характеристикой для построения кинетических моделей. Однако в рассмотренных работах нет корреляции между данным параметром и кристалличностью размолотых образцов, что не позволяет оценить каталитическую активность цеолитов после размола, являющуюся основным критерием. Поэтому кинетическая модель размола должна учитывать не только размер получаемых частиц в зависимости от условий, но и степень их деструкции. Функция S_i может включать в себя критерии, связанные со свойствами размалываемого материала в широких пределах, поэтому исследование корреляций между удельной скоростью разрушения цеолита S_i и его кристалличностью/активностью является актуальной задачей. На сегодняшний день основные работы в этом направлении связаны с построением кинетических моделей процесса аморфизации образцов.

В работе [77] детально исследовано изменение кристалличности цеолита в зависимости от времени его размола. В качестве исследуемых цеолитов были выбраны цеолиты типа А, X и синтетический морденит. Размол проводили при высоких оборотах (3000 об./мин), время и количество загружаемого цеолита варьировались. Для всех цеолитов потребовалось разное время размола для падения кристалличности до нуля: цеолит А – 1 ч, цеолит X – 1.5 ч. Самым устойчивым к размолу оказался морденит: для его полного размола потребовалось ~3 ч. Скорость аморфизации цеолитов была наиболее высока в начале размола (первые 30 мин), доля аморфной фазы (f_a) достигала 80%, после чего цеолит планомерно размалывался до полностью аморфного состояния (0.5–2.5 ч). Авторы отмечают, что при исследовании полидисперсных образцов, полученных в ходе размола, было обнаружено изменение формы частиц по сравнению с исходным цеолитом, при этом более крупные частицы с размером менее 1 мкм являлись агрегатами, состоящими из более мелких частиц. Потерю кристалличности связывают с увеличением доли частиц, имеющих размер меньше предела обнаружения прибора или с возможным разрывом структурных связей Si–O–Si и Si–O–Al с последующим разрушением исходной кристаллической структуры.

Скорость аморфизации образца (df_a/dt_m) рассчитывают пропорционально количеству фракции с неразрушенной кристаллической фазой – f_c . Полученное уравнение аналогично кинетическому уравнению первого порядка реакции и имеет вид:

$$\frac{df_a}{dt_m} = kf_c, \quad (12)$$

где k – константа пропорциональности, $f_c = 1 - f_a$. Решение уравнения можно представить в следующем виде:

$$f_a = 1 - \exp(-kt_m) \text{ или } \ln(1 - f_a) = -kt_m. \quad (13)$$

Авторы [77] графическим методом спрямляющих координат подтвердили протекание аморфизации по уравнению (12) для всех исследованных цеолитов. Константы варьируются в диапазоне 1.5–4.5 ч⁻¹. Можно отметить, что вид кинетических зависимостей размола морденита отличается от таковых для цеолитов А и X, что связано, вероятно, с различной прочностью кристаллических структур этих цеолитов.

В рамках исследования размола активированной и неактивированной формы цеолита ZSM-5 [78] была получена хорошая корреляция значений f_a , рассчитанных теоретически по уравнению (12) и полученных из экспериментальных данных. Константа скорости размола k для цеолита ZSM-5 равна 0.3 мин⁻¹, а для его активированной формы – 2 мин⁻¹. Скорость аморфизации исходного цеолита ZSM-5 ниже, чем его активированной формы, что авторы связывают с присутствием ионов тетрапентиламмония (ТПА⁺) в структуре исходного цеолита. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса между ионами ТПА⁺ и атомами в решетке цеолита может приводить к стабилизации его структуры и частичной компенсации внешних механических воздействий. Потерю кристалличности связывают с разрывом внешних Т–О–Т (Т – Si, Al) связей цеолитной структуры, которая завершается разрывом связей С–N, С–С и С–Н, молекулы ТПА. Аморфная фаза, полученная при размалывании, возможно, содержит фрагменты разрушенной молекулы ТПА, распределенной в микро-, мезо- и макропорах, образовавшихся в результате разрушения исходной кристаллической структуры цеолита ZSM-5.

Опираясь на кинетическое моделирование с использованием уравнения (11), авторы [79] изучали степень измельчения цеолита FeZSM-5 (бисер 6 мм, скорость разрушения 10 с⁻¹). В ходе размола размер частиц цеолита удалось снизить с 1–3 мкм до <100 нм. Уравнение скорости разрушения имеет следующий вид:

$$W_{\text{дестр}} = \frac{d\gamma}{dt} = K\gamma, \quad (14)$$

где $K = 0.1 \text{ мин}^{-1}$, а γ – кристалличность образца. Результаты изменения кристалличности от времени размола (0.5–40 мин) практически совпадают с теоретически рассчитанными значениями. Кинетика измельчения цеолита FeZSM-5 описывается уравнением первого порядка реакции и схожа с кинетикой размола цеолитов А, Х и морденита, что подтверждает адекватность предложенной модели.

Кристалличность цеолита в данной работе [79] измерялась как отношение объемов пор цеолита:

$$\gamma_{\text{адс}} = \frac{V_{\mu}}{V_{\mu}^0}, \quad (15)$$

где V_{μ}^0 – объем микропор перед измельчением, измеренный методом адсорбции. С увеличением времени размола объем пор планомерно уменьшается и может использоваться в качестве характеристики степени кристалличности образца, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Динамика изменения объема пор приведена в [79]. Следует отметить, что измельчение привело к дезактивации каталитических свойств цеолита из-за потери кристалличности, что подтверждает необходимость либо проведения измельчения в более щадящих условиях, либо дополнительное проведение постобработки катализаторов для возвращения высокой кристалличности уже измельченных цеолитов.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ НАНОЦЕОЛИТОВ

Перекристаллизация цеолитов после измельчения активно исследуется последние 10 лет. Одно из первых исследований в этом направлении было проведено группой ученых из Японии, опубликовавших ряд статей [80–85], посвященных методам перекристаллизации различных цеолитов после размола. Общий способ получения высококристаллических наноцеолитов состоял в мокром размоле на бисерной мельнице при ~3000 об./мин для достижения аморфного или близкого к нему состояния с последующей перекристаллизацией в разных условиях.

В работе [80] исследовали коммерческий цеолит ZSM-5 (цеолит типа MFI), после размола образец подвергался перекристаллизации в горячем водном растворе NaOH. Из полученной суспензии выделяли цеолит, высушивали и анализировали. В результате измельчения морфология ZSM-5 меняется, размер частиц цеолита после размола составляет 170 и 70 нм для 60 и 120 мин соответственно.

Структура цеолита после обработки щелочью восстанавливается не более чем на 10–20%, при

этом кристалличность сильно зависит от степени деструкции образца. Это связано с разной степенью растворения в щелочи сильно и слабо деструктурированных частиц цеолита ZSM-5 – менее кристаллические частицы более эффективно подвергаются восстановлению. В итоге, полного восстановления структуры цеолита слабощелочным раствором добиться не удалось, максимальная кристалличность составила 75% (60 мин размола). Также наблюдается значительное уменьшение площади поверхности с 421 м²/г для исходного цеолита до 259 м²/г для цеолита после 120 мин размола, обработка щелочью позволяет восстановить этот параметр до исходного значения ~425 м²/г вне зависимости от времени размола. Авторы утверждают, что мезопоры, образованные в результате обработки щелочью, должны быть однородными по размеру, однако изотермы адсорбции азота это предположение не подтверждают.

Исследование перекристаллизации практически полностью аморфной фазы цеолита типа А [81] со средним размером частиц 45–55 нм проводили в разбавленном растворе алюмосиликата состава 405Na₂O/1Al₂O₃/51SiO₂/29900H₂O. Выбор соотношения компонентов обусловлен необходимостью достигнуть квази-равновесия между раствором и цеолитом, что позволяет максимально эффективно проводить процесс перекристаллизации. В результате перекристаллизации цеолит практически полностью восстанавливает исходную структуру, причем увеличение доли кристаллической фазы происходит за счет селективного растворения и перекристаллизации аморфной фазы, образовавшейся в ходе измельчения. Схожие закономерности наблюдали и для цеолита Х [82].

Восстановление структуры цеолита ZSM-5 [83] также проводили с использованием разбавленных силикатных растворов состава 0.0525Na₂O/0.117SiO₂/10.0H₂O. Степень кристалличности восстановленного ZSM-5 составила 94%, размер частиц после перекристаллизации существенно не изменился и составил ~60 нм. Показано также, что соотношение Si/Al не изменяется при перекристаллизации из раствора силиката. Авторы отмечают, что рост кристаллов может протекать по двум основным механизмам: первым из них является прямое превращение аморфных промежуточных соединений в цеолитные структуры, при втором происходит их растворение с последующим ростом кристаллов цеолитов. В первом случае морфология и размер частиц обычно не изменяются во время перекристаллизации, поскольку твердофазное превращение происходит только при тепловом движении атомов и/или молекул без значительного массопереноса. Во втором случае часто наблюдаются частицы с четкими линейными гранями (рис. 1). Так как морфология полученного на-

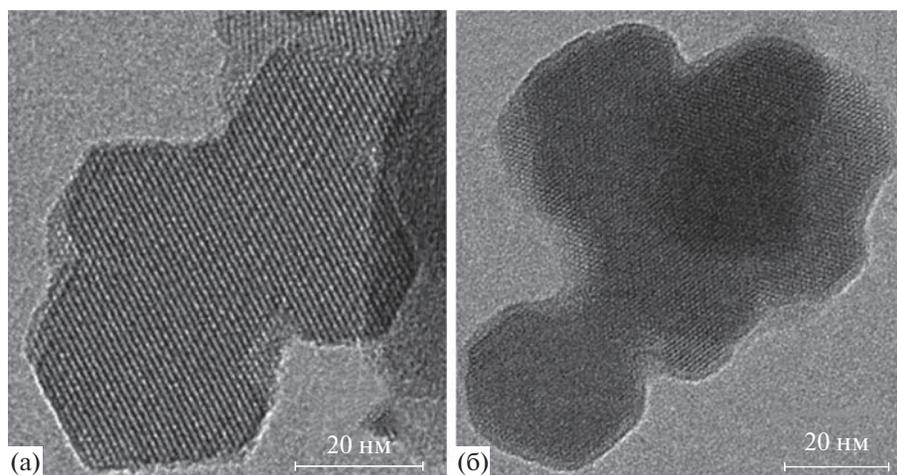


Рис. 1. Фотографии кристаллов ZSM-5 после перекристаллизации: (а) – с четкими гранями; (б) – с размытыми гранями [83]¹.

норазмерного цеолита представляет собой смесь частиц с хорошо и плохо выраженными гранями, точно определить какой механизм доминирует при перекристаллизации затруднительно.

В [84] помимо восстановления, проведенного аналогично [83], цеолиты дополнительно подверглись деалюминированию в автоклаве с водным раствором HNO_3 (13.4 М) при 170°C . Для сравнения исходный ZSM-5 также обрабатывали раствором HNO_3 , применяя ту же процедуру. Измельченные и перекристаллизованные частицы ZSM-5 имели примерно одинаковый размер 50–100 нм.

Исследования структуры цеолитов показывают, что каждый последующий этап обработки образца (перекристаллизация, деалюминирование) увеличивает его кристалличность, при этом существенных отличий при обработке кислотой исходного цеолита не наблюдается. Образование фаз, отличных от исходного цеолита, после перекристаллизации обнаружено не было.

Перекристаллизация с использованием разбавленного раствора состава $0.117\text{SiO}_2/0.0525\text{Na}_2\text{O}/10.0\text{H}_2\text{O}$ приводит к восстановлению кристалличности практически до исходного значения. Существенных изменений в соотношении Si/Al между исходным и измельченным-перекристаллизованным образцами (22.6 и 21.1 соответственно) не наблюдалось, что свидетельствует о протекании селективной перекристаллизации аморфных фаз посредством эффекта затравки, с помощью оставшихся частиц цеолита ZSM-5 без изменения соотношения Si/Al в структуре. Удельный объем микропор размолотых цеолитов в результате пе-

рекристаллизации увеличивается с 0.03 до 0.15 см³/г, что коррелирует со степенью кристалличности.

Бренстедовские кислотные центры исходного цеолита ZSM-5 сохраняются на всех этапах постобработки. В размолотом образце фиксируются центры с льюисовской кислотностью, что связано с образованием аморфного Al_2O_3 на внешней поверхности в ходе размола. Последующая перекристаллизация приводит к образованию на поверхности частиц смешанных оксидов кремния-алюминия, также проявляющих свойства кислот Льюиса; дальнейшая кислотная обработка приводит к исчезновению центров Льюиса. Показано также, что обработка кислотой наночастиц ZSM-5 приводит к удалению каркасного Al с внешней поверхности (деалюминирование) и, соответственно, к изменению соотношения Si/Al с 21.1 до 49.7.

В работе [86] были получены наночастицы природного цеолита, состоящего из морденита (основная фаза), клиноптилолита и кварца (примесные фазы), размер частиц после размола составил 20–160 нм. Перекристаллизация проводилась в автоклаве при 170°C и фиксированном времени (2 ч) с использованием щелочного раствора силиката натрия с различным мольным соотношением компонентов (табл. 1).

После размола кристалличность морденита составила 65% по сравнению с исходным цеолитом, фаз клиноптилолита и кварца на рентгенограммах размолотых образцов не обнаружено. По-видимому, аморфизация этих фаз происходит быстрее, чем морденита. Потерю кристалличности авторы связывают с разрывом внешних связей Si–O–Si и Si–O–Al и искажением кристаллической структуры цеолита, в результате чего образуются структуры с различными углами связей в

¹ Разрешение на перепубликование получено от American Chemical Society 19.11.2020.

Таблица 1. Фазовый состав и кристалличность образцов, полученных из алюмосиликатных растворов различного состава [86]²

Концентрация SiO ₂ , мольн. %	Концентрация NaOH, мольн. %	Мольное соотношение ОН ⁻ /SiO ₂	Фаза	Кристалличность
0.38	1.51	4.0	Анальцим + Цеолит-Р	Высокая
1.12	1.50	1.3	Морденит	Низкая
1.86	1.49	1.0	Морденит	Низкая
2.22	1.48	0.7	Морденит	Высокая
2.24	0.75	0.3	Морденит	Высокая
2.21	2.21	1.0	Морденит	Низкая
2.97	0.50	0.2	Аморфная	Отсутствует

фрагментах Т–О–Т (Т – Si, Al), что подтверждено методом ядерного магнитного резонанса твердого тела.

В работе [86] исследовали влияние состава маточного/силикатного раствора на процесс перекристаллизации. Авторами показано, что при низком мольном соотношении ОН⁻/SiO₂ (табл. 1) фаза морденита при перекристаллизации не образуется, что, вероятно, связано с растворением аморфных и нанокристаллических частей морденита в маточном растворе. Высокое соотношение ОН⁻/SiO₂ способствует образованию фаз анальцима и цеолита Р. Высококристаллические частицы исходного морденита удается получить только при использовании раствора с соотношением ОН⁻/SiO₂, находящемся в диапазоне 0.3–0.7. Повышение доли щелочи, по всей видимости, способствует увеличению растворимости SiO₂, что приводит, в свою очередь, к понижению кристалличности цеолита. Поэтому наиболее важным параметром при перекристаллизации является состав раствора.

В работе [87] авторы исследовали процесс селективной изомеризации n-бутана на наночастицах морденита размером менее 20–160 нм. Показатель общей кристалличности системы возрастал в следующем порядке: перекристаллизация > > 8 ч деалюминирования > 24 ч деалюминирования. Максимальная кристалличность фазы морденита была зафиксирована только после перекристаллизации. Затем, после деалюминирования, кристалличность морденита уменьшалась, хотя общая кристалличности увеличивалась. Такое поведение связано с образованием фазы кварца, чему способствовало снижение количества алюминия в каркасе в результате обработки кислотой. Исследования сорбции азота показали, что площадь внешней поверхности и межкристаллический объем мезопор также поэтапно воз-

растал аналогично показателю общей кристалличности.

Подводя общий итог, можно сказать, что восстановление структуры путем перекристаллизации является эффективным способом, позволяющим повысить кристалличность размолотых цеолитов при сохранении размера частиц. Использование алюмосиликатных и силикатных маточных растворов в сочетании с гидротермальной обработкой цеолитов в автоклаве позволяет практически полностью восстановить кристаллическую структуру, однако для этого требуется тщательный подбор как состава раствора, так и условий проведения перекристаллизации.

Отдельно следует отметить, что механизм перекристаллизации может меняться в зависимости от составов маточного раствора, так как процесс восстановления протекает по двум направлениям – либо растворение аморфных фаз в растворе, либо рост кристаллов зародышей из маточного раствора, что в свою очередь может приводить к образованию побочных кристаллических фаз, при этом общее соотношение Si/Al в образце, как правило, не меняется. С другой стороны, обработка цеолитов кислотой (деалюминирование) позволяет селективно удалить алюминий с поверхности катализатора и приводит к изменению соотношения числа кислотных центров различного типа, поэтому комбинирование постсинтетических обработок размолотого цеолита может существенно влиять на его каталитическую активность.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОЦЕОЛИТОВ

Основной характеристикой наноцеолитов при использовании в катализе является их удельная каталитическая активность. Ключевой задачей является выявление корреляций/закономерностей между физико-химическими свойствами цеолитов (кристалличность, размер частиц,

² Разрешение на перепубликование получено от American Chemical Society 19.11.2020.

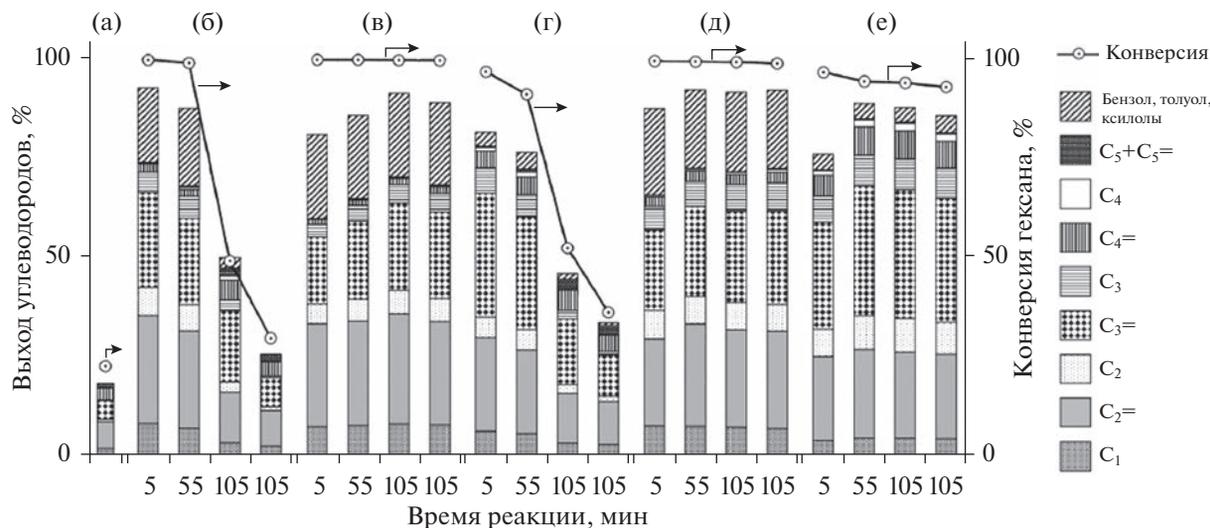


Рис. 2. Конверсия н-гексана и выход продуктов в процессе крекинга при 650°C в присутствии модифицированного цеолита ZSM-5: (а) – без катализатора, (б) – исходный ZSM-5, (в) – обработанный кислотой ZSM-5, (г) – размолотый ZSM-5, (д) – размолотый и перекристаллизованный ZSM-5, (е) – размолотый, перекристаллизованный и обработанный кислотой ZSM-5 [84]³.

структура и др.) и их активностью в различных каталитических процессах.

В работе [79] авторам удалось добиться значительного уменьшения размера частиц цеолита FeZSM-5 до ~100 нм с использованием методики размола на бисерной мельнице. Полученные образцы исследовали в реакции окисления бензола в фенол. Измельчение привело к десятикратному уменьшению активности катализатора по сравнению с исходным образцом. Такой эффект объясняется потерей кристалличности. Показано, что конверсия бензола в реакции окисления практически линейно снижается с уменьшением кристалличности катализатора, что может быть связано с двумя причинами – диффузия реагирующих молекул внутри цеолита не влияет на скорость реакции и/или количество частиц, сохранивших свою кристаллическую структуру, слишком мало, чтобы вносить существенный вклад в реакцию окисления. Авторы, однако, уточняют, что данная зависимость может быть более сложной в зависимости от типа реакции, условий ее проведения и катализатора.

В работе [88] рассматривается каталитическая активность размолотых цеолитов H-ZSM-5 и HY с различными кинетическими диаметрами в конверсии углеводородов – н-гексана и толуола. Активность этих цеолитов снижается пропорционально времени размола (зависимость носит гиперболический характер). Аналогично при размоле

снижаются показатели удельной площади поверхности образца и его кристалличности.

Аналогичное уменьшение конверсии при увеличении времени размола цеолита HZSM-5 проявляется и в реакции крекинга кумола [80]. Размер частиц цеолита после размола составил в среднем 170 и 70 нм для времени измельчения 60 и 120 мин соответственно. Выход бензола для исходного цеолита составляет 29%, обработка щелочью приводит к увеличению выхода до 36%, что связано с частичным растворением в щелочи аморфной фазы. Измельчение в течение 60 мин обеспечивает прирост выхода бензола до 42%, однако при увеличении времени размола до 120 мин выход снижается до исходного значения. Активность цеолитов, подвергшихся обработке щелочью, существенно выше, чем активность образцов без постобработки, что, вероятно, связано с различиями в кристалличности. Использование для восстановления силикатных растворов способствует увеличению выхода бензола вплоть до 95.6% [83]. Отмечено, что важным фактором высокой активности может быть повышенная стойкость к дезактивации. Снижение активности катализатора происходит из-за осаждения на внешней поверхности цеолита кокса, который блокирует входы в поры. Такой эффект менее заметен для наноразмерных цеолитов с большой площадью поверхности и высокой кристалличностью.

В [84] исследовано влияние постобработки ZSM-5 после размола на его активность в крекинге н-гексана при 650°C (рис. 2). В ходе термического крекинга (без катализатора) в основном об-

³ Разрешение на перепубликование получено от Royal Society of Chemistry 03.11.2020

разуется этилен (селективность около 45%) при средней конверсии н-гексана около 20%. Исходный образец ZSM-5 проявляет достаточную активность в начале процесса, однако заметно дезактивируется через 55 мин. Основными продуктами крекинга являются этилен, пропилен и ароматические углеводороды.

Размолотый цеолит ZSM-5 со средним размером частиц 50–100 нм имеет схожую с исходным ZSM-5 каталитическую активность и устойчивость к дезактивации. Можно отметить лишь существенное снижение селективности по ароматическим углеводородам. Постобработка позволяет увеличить стабильность катализатора в процессе реакции, выход продуктов реакции практически не изменяется в течение 2 ч. Следует отметить, что перекристаллизация способствует повышению выхода именно ароматических углеводородов, в то время как последующая кислотная обработка, напротив, приводит к снижению их количества, одновременно с этим наблюдается максимальный выход пропилена — около 30%. По мнению авторов, изменение каталитической активности, вероятно, связано с уменьшением диффузионных путей (длина микропор) внутри наночастиц цеолита и отсутствием кислотных центров Бренстеда и Льюиса на поверхности в результате различных обработок [84]. Аналогичные результаты получены и в работе [87], где исследовалась активность модифицированного (размол, перекристаллизация и деалюминирование) морденита в реакции селективной изомеризации н-бутана.

В [89] проведено исследование синтезированного в органических растворителях нанофожазита (25–100 нм) в каталитическом крекинге вакуумного дистиллята. Результаты показали хорошую корреляцию между размером кристаллов цеолитов и их активностью. Наибольшая конверсия наблюдается для образца с размером частиц ~25 нм и составляет около 50%. Для всех наноцеолитов наблюдался значительно более низкий выход сухого газа по сравнению с коммерческим катализатором, причем выход сухого газа уменьшается в следующем ряду 100 нм > 40 нм > 25 нм.

На сегодняшний день не существует кинетической модели размола цеолитов, позволяющей подбирать оптимальные условия получения частиц с заданными показателями размера, кристалличности и др. По всей видимости, причиной является большое количество варьируемых параметров, к числу которых относятся время и скорость размола, температура, тип растворителя, размер бисера, отношение массы бисера к массе загружаемого образца, а также индивидуальные структурные особенности размалываемого цеолита. Большинство современных исследований

опираются лишь на эмпирический подбор условий измельчения. Создание математической модели, способной с достаточной точностью спрогнозировать конечные характеристики образцов и оптимальные условия измельчения, является актуальной задачей.

Проведение механического размола приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита, вплоть до его полной аморфизации. Предотвратить процесс разрушения структуры невозможно, так как деструкция в наибольшей степени протекает в самом начале размола, но можно замедлить за счет подбора оптимальных условий размола. Одним из вариантов решения проблемы деструкции может стать проведение дополнительной постобработки — перекристаллизации и деалюминирования. Как правило, это приводит к некоторому увеличению размеров частиц, однако цеолиты с восстановленной структурой проявляют значительно большую активность по сравнению с исходными образцами до измельчения.

Измельченные катализаторы, модифицированные постобработкой, проявляют существенно большую активность по сравнению с исходными образцами за счет большого количества кислотных центров и высокой удельной площади поверхности. Изменение пористой структуры цеолитов, наблюдающееся в результате постобработки, также способствует повышению стойкости катализаторов к дезактивации, что заметно проявляется в быстрых реакциях, таких, как крекинг углеводородов. Наибольший эффект от изменения размера частиц цеолитных катализаторов следует ожидать, вероятно, в жидкофазных процессах, в катализе которых большую роль играют диффузионные факторы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

ВКЛАД АВТОРОВ

П.С. Кузнецов участвовал в написании раздела “Кинетика механического размола цеолитов на бисерной мельнице”, Т.А. Паланков и Д.С. Калмыкова — “Методы восстановления кристалличности измельченных наноцеолитов”, А.Д. Сагарадзе и В.В. Малявин — “Каталитическая активность наноцеолитов”. А.Л. Максимов — формулирование целей и определение структуры обзора, определение круга использованных источников. К.И. Дементьев — формирование структуры отдельных разделов, обобщение и выводы по разделам, подбор и анализ литературы ко всем разделам, общее редактирование обзора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала “Наногетерогенный катализ”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецов Петр Сергеевич, к. х. н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-3140-3035>.

Дементьев Константин Игоревич, к. х. н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>.

Паланкоев Тимур Ахметович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9880-6755>.

Калмыкова Дарья Сергеевна, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-8673-0482>.

Малявин Владислав Витальевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-7234-7949>.

Сагарадзе Александр Дмитриевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-7560-180X>.

Максимов Антон Львович, д. х. н., чл.-корр. РАН,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Armor J.N.* A history of industrial catalysis // *Catal. Today*. 2011. V. 163. № 1. P. 3–9.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.11.019>
2. *Dement'ev K.I., Sagaradze A.D., Kuznetsov P.S., Palankoev T.A., Maximov A.L.* Selective production of light olefins from fischer–tropsch synthetic oil by catalytic cracking // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 36. P. 15875–15883.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02753>
3. *Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А.* Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 1. С. 33–39. [*Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Kapustin V.M., Kadiev Kh.M., Dement'ev K.I., Pakhmanova O.A.* Catalytic cracking in today's deep-conversion refinery // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. № 1. P. 32–38.
<https://doi.org/10.1134/S09655441110100871>]
4. *Rahimi N., Karimzadeh R.* Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review // *Appl. Catal., A*. 2011. V. 398. № 1–2. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.009>
5. *Yoshimura Y., Kijima N., Hayakawa T., Murata K., Suzuki K., Mizukami F., Matano K., Konishi T., Oikawa T., Saito M., Shiojima T., Shiozawa K., Wakui K., Sawada G., Sato K., Matsuo S., Yamaoka N.* Catalytic cracking of naphtha to light olefins // *Catal. Surv. Jpn.* 2001. V. 4. № 2. P. 157–167.
<https://doi.org/10.1023/A:1011463606189>
6. *Linssen T., Cassiers K., Cool P., Vansant E.F.* Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 103. № 2. P. 121–147.
[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00084-2)
7. *Hunger M.* Brønsted acid sites in zeolites characterized by multinuclear solid-state NMR spectroscopy // *Catal. Rev.* 1997. V. 39. № 4. P. 345–393.
<https://doi.org/10.1080/01614949708007100>
8. *Coster D., Blumenfeld A.L., Fripiat J.J.* Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: A high-resolution NMR study // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. № 24. P. 6201–6211.
<https://doi.org/10.1021/j100075a024>
9. *Abbot J., Guerzoni F.N.* Roles of Brønsted and Lewis sites during cracking of n-octane on H-mordenite // *Appl. Catal., A*. 1992. V. 85. № 2. P. 173–188.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80150-B](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80150-B)
10. *Ward J.W.* The nature of active sites on zeolites: X. The acidity and catalytic activity of X zeolites // *J. Catal.* 1969. V. 14. № 4. P. 365–378.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(69\)90327-3](https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90327-3)
11. *Cundy C.S., Cox P.A.* The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. № 3. P. 663–702.
<https://doi.org/10.1021/cr020060i11>
12. *Król M.* Natural vs. synthetic zeolites // *Crystals*. 2020. V. 10. № 7. P. 622–630.
<https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
13. *Weckhuysen B.M., Yu J.* Recent advances in zeolite chemistry and catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 20. P. 7022–7024.
<https://doi.org/10.1039/C5CS90100F>
14. *Weitkamp J.* Zeolites and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. V. 131. № 1–2. P. 175–188.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
15. *Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M.* Fluid catalytic cracking: Recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. V. 44. № 20. P. 7342–7370.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00376H>
16. *Hussain A.I., Palani A., Aitani A.M., Čejka J., Shamzhy M., Kubů M., Al-Khattaf S.S.* Catalytic cracking of vacuum gasoil over -SVR, ITH, and MFI zeolites as FCC catalyst additives // *Fuel Process. Technol.* 2017. V. 161. P. 23–32.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.050>
17. *Awayssa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S.* Modified HZSM-5 as FCC additive for enhancing light olefins yield from catalytic cracking of VGO // *Appl. Catal., A: General*. 2014. V. 477. P. 172–183.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.021>
18. *Hussain A.I., Aitani A.M., Kubů M., Čejka J., Al-Khattaf S.* Catalytic cracking of Arabian Light VGO over novel zeolites as FCC catalyst additives for maximizing propylene yield // *Fuel*. 2016. V. 167. P. 226–239.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.065>
19. *Di Renzo F.* Zeolites as tailor-made catalysts: Control of the crystal size // *Catal. Today*. 1998. V. 41. № 1–3. P. 37–40.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00036-4)
20. *Zhuman B., Saepurahman, Anis S.F., Hashaikah R.* Obtaining high crystalline ball milled HY zeolite particles with carbon nanostructures as a damping material //

- Microporous Mesoporous Mater. 2019. V. 273. P. 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.06.041>
21. Huang M., Auroux A., Kaliaguine S. Crystallinity dependence of acid site distribution in HA, HX and HY zeolites // *Microporous Mater.* 1995. V. 5. № 1–2. P. 17–27. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00028-8](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00028-8)
 22. Williams B.A., Babitz S.M., Miller J.T., Snurr R.Q., Kung H.H. The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites // *Appl. Catal., A.* 1999. V. 177. № 2. P. 161–175. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00264-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00264-6)
 23. Hočevar S., Držaj B. Electronegativity and catalytic properties of zeolites // *J. Catal.* 1982. V. 73. № 2. P. 205–215. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(82\)90095-1](https://doi.org/10.1016/0021-9517(82)90095-1)
 24. Bibby D.M., Howe R.F., McLellan G.D. Coke formation in high-silica zeolites // *Appl. Catal., A.* 1992. V. 93. № 1. P. 1–34. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80291-J](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80291-J)
 25. Gopalakrishnan S., Yada S., Muench J., Selvam T., Schwieger W., Sommer M., Peukert W. Wet milling of H-ZSM-5 zeolite and its effects on direct oxidation of benzene to phenol // *Appl. Catal., A.* 2007. V. 327. № 2. P. 132–138. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.003>
 26. Akçay K., Sirkecioğlu A., Tatlier M., Savaşçı Ö.T., Erdem-Şenatalar A. Wet ball milling of zeolite HY // *Powder Technol.* 2004. V. 142. № 2–3. P. 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2004.03.012>
 27. Kosanović C., Subotić B., Čižmek A. Thermal analysis of cation-exchanged zeolites before and after their amorphization by ball milling // *Thermochim. Acta.* 1996. V. 276. P. 91–103. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)02792-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)02792-0)
 28. Kamali M., Vaezifar S., Kolahduzan H., Malekpour A., Abdi M.R. Synthesis of nanozeolite A from natural clinoptilolite and aluminum sulfate; Optimization of the method // *Powder Technol.* 2009. V. 189. № 1. P. 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.05.015>
 29. Morales-Pacheco P., Alvarez-Ramirez F., Del Angel P., Bucio L., Domínguez J.M. Synthesis and structural properties of zeolytic nanocrystals I. MFI Type Zeolites // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 6. P. 2368–2378. <https://doi.org/10.1021/jp064780v>
 30. Morales-Pacheco P., Alvarez F., Bucio L., Domínguez J.M. Synthesis and structural properties of zeolytic nanocrystals II: FAU-Type Zeolites // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 113. № 6. P. 2247–2255. <https://doi.org/10.1021/jp8070713>
 31. Xie J., Kaliaguine S. Zeolite ball milling as a means of enhancing the selectivity for base catalyzed reactions // *Appl. Catal., A.* 1997. V. 148. № 2. P. 415–423. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00234-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00234-7)
 32. Yang Z., Liu Y., Yu C., Gu X., Xu N. Ball-milled NaA zeolite seeds with submicron size for growth of NaA zeolite membranes // *J. Membr. Sci.* 2012. V. 392–393. P. 18–28. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.036>
 33. Saepurahman, Hashaikheh R. Insight into ball milling for size reduction and nanoparticles production of H-Y zeolite // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 220. P. 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.08.080>
 34. Nada M.H., Larsen S.C., Gillan E.G. Mechanochemically-assisted solvent-free and template-free synthesis of zeolites ZSM-5 and mordenite // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. № 10. P. 3918–3928. <https://doi.org/10.1039/C9NA00399A>
 35. Kostova N.G., Spojakina A.A., Dutková E., Baláž P. Mechanochemical approach for preparation of Mo-containing β -zeolite // *J. Phys. Chem. Solids.* 2007. V. 68. № 5–6. P. 1169–1172. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2007.02.024>
 36. Baghbanian S.M., Rezaei N., Tashakkorian H. Nanozeolite clinoptilolite as a highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of various 2-amino-4H-chromene derivatives in aqueous media // *Green Chem.* 2013. № 12. V. 15. P. 3446–3458. <https://doi.org/10.1039/C3GC41302K>
 37. Lyu H., Gao B., He F., Zimmerman A.R., Ding C., Huang H., Tang J. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms // *Environmental Pollution.* 2018. V. 233. P. 54–63. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.037>
 38. Kim T.H., Kwak H., Kim T.H., Oh K.K. Extraction behaviors of lignin and hemicellulose-derived sugars during organosolv fractionation of agricultural residues using a bench-scale ball milling reactor // *Energies.* 2020. V. 13. № 2. P. 352–367. <https://doi.org/10.3390/en13020352>
 39. Salah N., Habib S.S., Khan Z.H., Memic A., Azam A., Alarfaj E., Zahed N., Al-Hamedi S. High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material // *Int. J. Nanomed.* 2011. V. 6. P. 863–869. <https://doi.org/10.2147/IJN.S18267>
 40. Zhang D., Cai R., Zhou Y., Shao Z., Liao X.-Z., Ma Z.-F. Effect of milling method and time on the properties and electrochemical performance of LiFePO₄/C composites prepared by ball milling and thermal treatment // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. № 8. P. 2653–2661. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.12.023>
 41. Koch C.C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition: A review // *Nanostruct. Mater.* 1993. V. 2. № 2. P. 109–129. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90016-5)
 42. Weeber A.W., Bakker H. Amorphization by ball milling. A review // *Phys. B (Amsterdam, Neth.).* 1988. V. 153. № 1–3. P. 93–135. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(88\)90038-5](https://doi.org/10.1016/0921-4526(88)90038-5)
 43. Baláž M. Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: A review // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2018. V. 256. P. 256–275. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.001>
 44. Blázquez J.S., Ipus J.J., Moreno-Ramírez L.M., Álvarez-Gómez J.M., Sánchez-Jiménez D., Lozano-Pérez S., Franco V., Conde A. Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: A review // *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. P. 11834–11850. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1089-3>
 45. M'hamed M.O. Ball milling for heterocyclic compounds synthesis in green chemistry: A review // *Synth.*

- Commun. 2015. V. 45. № 22. P. 2511–2528.
<https://doi.org/10.1080/00397911.2015.1058396>
46. *Chelgani S.C., Parian M., Parapari P.S., Ghorbani Y., Rosenkranz J.* A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation – a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. № 5. P. 5004–5011.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.07.053>
 47. *Mahmoud A.E.D., Stolle A., Stelter M.* Sustainable synthesis of high-surface-area graphite oxide via dry ball milling // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 5. P. 6358–6369.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00147>
 48. *Dilbas H., Çakar Ö., Atiş C.D.* Experimental investigation on properties of recycled aggregate concrete with optimized ball milling method // *Constr. Build. Mater.* 2019. V. 212. P. 716–726.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.007>
 49. *Kengkhetkit N., Amornsakchai T.* Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber // *Ind. Crops Prod.* 2012. V. 40. P. 55–61.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.037>
 50. *Mallampati S.R., Lee B.H., Mitoma Y., Simion C.* Sustainable recovery of precious metals from end-of-life vehicles shredder residue by a novel hybrid ball-milling and nanoparticles enabled froth flotation process // *J. Cleaner Prod.* 2018. V. 171. P. 66–75.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.279>
 51. *Perrin-Sarazin F., Sepehr M., Bouaricha S., Denault J.* Potential of ball milling to improve clay dispersion in nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* 2009. V. 49. № 4. P. 651–665.
<https://doi.org/10.1002/pen.21295>
 52. *Stamboliadis E., Emmanouilidis S., Petrakis E.* A new approach to the calculation of work index and the potential energy of a particulate material // *Geomaterials.* 2011. V. 1. № 2. P. 28–32.
<https://doi.org/10.4236/gm.2011.12005>
 53. *Klimpel R.* Laboratory studies of the grinding and rheology of coal-water slurries // *Powder Technol.* 1982. V. 32. № 2. P. 267–277.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(82\)85028-6](https://doi.org/10.1016/0032-5910(82)85028-6)
 54. *Tangsathikulchai C.* The effect of slurry rheology on fine grinding in a laboratory ball mill // *Int. J. Miner. Process.* 2003. V. 69. № 1–4. P. 29–47.
[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00061-3](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00061-3)
 55. *Jiang S., Li X., Zuo D., Wang H., Liu Z., Xu R.* A comparative study on nano La_2O_3 suspension treated by ultrasonic and ball milling // *J. Rare Earths.* 2012. V. 30. № 11. P. 1116–1122.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60190-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60190-2)
 56. *Auroux A., Huang M., Kaliaguine S.* Decrystallization Process of HNaY zeolites upon mechanical milling: A microcalorimetric and thermokinetic study // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 20. P. 4803–4807.
<https://doi.org/10.1021/la960077u>
 57. *Cui Y., Xu Y., Lu J., Suzuki Y., Zhang Z.-G.* The effect of zeolite particle size on the activity of Mo/HZSM-5 in non-oxidative methane dehydroaromatization // *Appl. Catal., A.* 2011. V. 393. № 1–2. P. 348–358.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.017>
 58. *Mukhtar N.Z.F., Borhan M.Z., Rusop M., Abdullah S.* Effect of milling time on particle size and surface morphology of commercial zeolite by planetary ball mill // *Adv. Mater. Res.* 2013. V. 795. P. 711–715.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.795.711>
 59. *Chen L.-H., Li X.-Y., Rooke J.C., Zhang Y.-H., Yang X.-Y., Tang Y., Xiao F.-S., Su B.-L.* Hierarchically structured zeolites: Synthesis, mass transport properties and applications // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 34. P. 17381–17403.
<https://doi.org/10.1039/C2JM31957H>
 60. *Liu Z., Nomura N., Nishioka D., Hotta Y., Matsuo T., Oshima K., Yanaba Y., Yoshikawa T., Ohara K., Kohara S., Takewaki T., Okubo T., Wakihara T.* A top-down methodology for ultrafast tuning of nanosized zeolites // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.).* 2015. V. 51. № 63. P. 12567–12570.
<https://doi.org/10.1039/C5CC04542H>
 61. *Kadja G.T.M., Suprianti T.R., Ilmi M.M., Khalim M., Mukti R.R., Subagio.* Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2020. V. 308. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550>
 62. *Silaghi M.-C., Chizallet C., Raybaud P.* Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites // *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 191. P. 82–96.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.02.040>
 63. *Austin L.G., Luckie P.T.* Methods for determination of breakage distribution parameters // *Powder Technol.* 1972. V. 5. № 4. P. 215–222.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(72\)80022-6](https://doi.org/10.1016/0032-5910(72)80022-6)
 64. *Austin L., Shoji K., Bhatia V., Jindal V., Savage K., Klimpel R.* Some results on the description of size reduction as a rate process in various mills // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1976. V. 15. № 1. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1021/i260057a032>
 65. *Tangsathikulchai C.* Acceleration of particle breakage rates in wet batch ball milling // *Powder Technol.* 2002. V. 124. № 1–2. P. 67–75.
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00477-6)
 66. *Rajamani R.K., Guo D.* Acceleration and deceleration of breakage rates in wet ball mills // *Int. J. Miner. Process.* 1992. V. 34. № 1–2. P. 103–118.
[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(92\)90018-R](https://doi.org/10.1016/0301-7516(92)90018-R)
 67. *Austin L.G., Bagga P.* An analysis of fine dry grinding in ball mills // *Powder Technol.* 1981. V. 28. № 1. P. 83–90.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(81\)87014-3](https://doi.org/10.1016/0032-5910(81)87014-3)
 68. *Tangsathikulchai C., Austin L.G.* The effect of slurry density on breakage parameters of quartz, coal and copper ore in a laboratory ball mill // *Powder Technol.* 1985. V. 42. № 3. P. 287–296.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(85\)80068-1](https://doi.org/10.1016/0032-5910(85)80068-1)
 69. *Tangsathikulchai C., Austin L.G.* Slurry density effects on ball milling in a laboratory ball mill // *Powder Technol.* 1989. V. 59. № 4. P. 285–293.
[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(89\)80087-7](https://doi.org/10.1016/0032-5910(89)80087-7)
 70. *Austin L.G., Yekeler M., Dumm T.F., Hogg R.* The kinetics and shape factors of ultrafine dry grinding in a laboratory tumbling ball mill // *Part. Part. Syst. Charact.*

1990. V. 7. № 1–4. P. 242–247.
<https://doi.org/10.1002/ppsc.19900070139>
71. *Yekeler M., Ozkan A., Austin L.G.* Kinetics of fine wet grinding in a laboratory ball mill // *Powder Technol.* 2001. V. 114. № 1–3. P. 224–228.
[https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(00\)00326-0](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(00)00326-0)
 72. *Ozkan A., Yekeler M., Calkaya M.* Kinetics of fine wet grinding of zeolite in a steel ball mill in comparison to dry grinding // *Int. J. Miner. Process.* 2009. V. 90. № 1–4. P. 67–73.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2008.10.006>
 73. *Bégin-Colin S., Girot T., Le Caër G., Mocellin A.* Kinetics and mechanisms of phase transformations induced by ball-milling in anatase TiO₂ // *J. Solid State Chem.* 2000. V. 149. № 1. P. 41–48.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8491>
 74. *Blachou V., Goula D., Philippopoulos C.* Wet milling of alumina and preparation of slurries for monolithic structures impregnation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992. V. 31. № 1. P. 364–369.
<https://doi.org/10.1021/ie00001a049>
 75. *Lapidus L.* Digital Computation for Chemical Engineers. York: McGraw-Hill Book Company Inc., 1962. P. 96–99.
 76. *Beck J.V., Arnold K.J.* Parameter Estimation in Engineering and Science. N.Y.: John Wiley & Sons, 1977. P. 368–372.
 77. *Kosanović C., Bronić J., Subotić B., Smit I., Stubičar M., Tonejc A., Yamamoto T.* Mechanochemistry of zeolites: Part 1. Amorphization of zeolites A and X and synthetic mordenite by ball milling // *Zeolites.* 1993. V. 13. № 4. P. 261–268.
[https://doi.org/10.1016/0144-2449\(93\)90004-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(93)90004-M)
 78. *Kosanović C., Čížmek A., Subotić B., Šmit I., Stubičar M., Tonejc A.* Mechanochemistry of zeolites: Part 3. Amorphization of zeolite ZSM-5 by ball milling // *Zeolites.* 1995. V. 15. № 1. P. 51–57.
[https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00018-N](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00018-N)
 79. *Kharitonov A.S., Fenelonov V.B., Voskresenskaya T.P., Rudina N.A., Molchanov V.V., Plyasova L.M., Panov G.I.* Mechanism of FeZSM-5 milling and its effect on the catalytic performance in benzene to phenol oxidation // *Zeolites.* 1995. V. 15. № 3. P. 253–258.
[https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00019-O](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00019-O)
 80. *Wakihara T., Sato K., Inagaki S., Tatami J., Komeya K., Meguro T., Kubota Y.* Fabrication of fine zeolite with improved catalytic properties by bead milling and alkali treatment // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2010. V. 2. № 10. P. 2715–2718.
<https://doi.org/10.1021/am100642w>
 81. *Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Y., Komeya K., Meguro T.* Bead-milling and postmilling recrystallization: An organic template-free methodology for the production of nano-zeolites // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 4. P. 955–958.
<https://doi.org/10.1021/cg2001656>
 82. *Wakihara T., Sato K., Sato K., Tatami J., Kohara S., Komeya K., Meguro T.* Preparation of nano-zeolite X by bead-milling and post-milling recrystallization // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2012. V. 120. № 1404. P. 341–343.
<https://doi.org/10.2109/jcersj2.120.341>
 83. *Wakihara T., Ihara A., Inagaki S., Tatami J., Sato K., Komeya K., Meguro T., Kubota Y., Nakahira A.* Top-down tuning of nanosized ZSM-5 zeolite catalyst by bead milling and recrystallization // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. № 11. P. 5153–5158.
<https://doi.org/10.1021/cg201078r>
 84. *Inagaki S., Shinoda S., Hayashi S., Wakihara T., Yamazaki H., Kondo J.N., Kubota Y.* Improvement in the catalytic properties of ZSM-5 zeolite nanoparticles via mechanochemical and chemical modifications // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. № 8. P. 2598–2604.
<https://doi.org/10.1039/C5CY01644D>
 85. Advanced processing and manufacturing technologies for structural and multifunctional materials VI. A collection of papers presented at the 36th international conference on advanced ceramics and composites. Eds.: T. Ohji, M. Singh., M. Halbig, S. Mathur. Hoboken.: John Wiley & Sons Inc., 2013. P. 129–134.
 86. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* Mechanochemical route and recrystallization strategy to fabricate mordenite nanoparticles from natural zeolites // *Cryst. Growth Des.* 2017. V. 17. № 6. P. 3313–3320.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295>
 87. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Bakare I.A., Nishitoba T., Yokoi T., Yamani Z.H., Al Amer A.M.* Selective isomerization of n-butane over mordenite nanoparticles fabricated by a sequential ball milling–recrystallization–dealumination route // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. № 11. P. 12691–12700.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02555>
 88. *Zielinski P.A., Van Neste A., Akolekar D.B., Kaliaguine S.* Effect of high-energy ball milling on the structural stability, surface and catalytic properties of small-, medium- and large-pore zeolites // *Microporous Mater.* 1995. V. 5. № 3. P. 123–133.
[https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00050-J](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00050-J)
 89. *Vuong G.-T., Hoang V.-T., Nguyen D.-T., Do T.-O.* Synthesis of nanozeolites and nanozeolite-based FCC catalysts, and their catalytic activity in gas oil cracking reaction // *Appl. Catal., A.* 2010. V. 382. № 2. P. 231–239.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.049>