

чительно различаются по объемам и форме.

В то же время существует группа адсорбентов, называемых цеолитами, которые имеют однородные поры и не способны адсорбировать молекулы, размер которых больше диаметра пор. Исходя из этих свойств цеолиты часто называют молекулярными ситами. Название же «цеолит», в переводе с греческого означающее «кипящий камень», было дано еще в XVIII в. в связи со способностью природных цеолитов вспучиваться при нагревании в результате выделения воды из кристаллогидрата. Избирательная адсорбция некоторых веществ с критическим размером молекул не более 0,5 нм была установлена в 1925 г. для одного из природных цеолитов — шабазита. В 1948 г. были получены первые синтетические цеолиты.

Цеолиты являются кристаллогидратами алюмосиликатов, имеющими следующий состав: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где n - валентность катиона, $x > 2$. В качестве катионов в состав цеолитов входят элементы I и II групп (в частности, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba). Промышленно выпускаются цеолиты различных структурных типов - А (при значении x в общей структурной формуле цеолитов, равном 2), X ($x=2,4-2,8$) и Y ($x=5$).

Каркасная структура цеолита образована тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , соединяющимися общими ионами кислорода в трехмерную решетку. Замещение Si на Al^{3+} приводит к появлению избыточного отрицательного заряда, который нейтрализуется катионом щелочного или щелочноземельного металла, расположенным в пустотах структуры. Цеолиты имеют большие и малые полости почти сферической формы с диаметром, соответственно, 1,19 и 0,66 нм. Полости соединяются узкими каналами — «окнами», размер которых и определяет молекулярно-ситовые свойства цеолитов. Эффективный диаметр окон зависит от типа цеолита и природы катиона.

В соответствии с принятой классификацией цеолитов, указывается катион, преимущественно входящий в решетку цеолита, и тип кристаллической решетки. В марках

США и ряда других зарубежных стран указывается диаметр входных окон и тип решетки. Данные различных исследователей об эффективном диаметре окон цеолитов типа X существенно расходятся.

Ниже приводится эффективный диаметр окон цеолитов различных марок:

СНГ	США	d, нм
КА	3А	0,3
NaA	4А	0,4
CaA	5А	0,5
CaX	10X	0,8
NaX	13X	0,9

Цеолит может адсорбировать только те молекулы, критический диаметр (диаметр наибольшего круга, описываемого в плоскости, перпендикулярной длине молекулы) которых меньше эффективного диаметра окон. Значения критических диаметров молекул некоторых углеводородов следующие (в нм): метан - 0,40; алканы нормального строения C_3-C_{14} - 0,49; бензол - 0,57; циклогексан - 0,61; изоалканы с одной метальной группой в боковой цепи - 0,63; алканы с двумя метильными группами - 0,67; алканы с одной этильной группой - 0,72.

Цеолиты являются полярными адсорбентами, имеющими в структуре области с резко неоднородными электростатическими полями. Поэтому особенно энергично они адсорбируют полярные молекулы и молекулы углеводородов с двойными и тройными связями. Критический диаметр таких адсорбируемых молекул может даже несколько превышать диаметр окон.

В соответствии с критическими размерами молекул и диаметром окон цеолит КА адсорбирует практически только воду, NaA — воду, CO_2 , H_2S , NH_3 , CH_3OH , этилен, пропилен, низшие диены и нормальные алкины, этан; цеолит CaA — нормальные углеводороды и спирты с числом углеродных атомов до 20, метил- и этилмеркаптаны, окись этилена, а также все соединения, поглощаемые цеолитом