

Original Research Article - Extended Abstract

Hydrothermal Synthesis and Investigation of Parameters Influencing Moisture Adsorption of Zeolite 13X Powder

Ali Mehdikhani ¹, Esmail Salahi ^{2*}, Jahangir Shahmoradi ³

¹ PhD Candidate, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

² Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

³ Assistant Professor, Alborz Industrial Estates, Ministry of Industry, Mine and Trade, Karaj, Iran.

*Corresponding Author's Email: e-salahi@merc.ac.ir (E. Salahi)

Paper History:

Received: 2023-05-10

Revised: 2023-06-19

Accepted: 2023-12-10

Keywords:

Nax Zeolite,
Hydrothermal Synthesis,
Porous Materials,
Atmospheric Water Harvesting

Abstract: Scarcity of fresh water has nowadays become a global problem and for this reason, a great deal of attention has been given to providing fresh water with new technologies and renewable energy. The purpose of this research is to synthesize Zeolite 13X or NaX powder using the hydrothermal method to identify the parameters affecting the synthesis process as well as the factors affecting the moisture adsorption of the material. Synthesis sample (S1) had the specific surface area of 25.53 m²/gr, total pore volume of 0.38 Cm³/gr, mean pore diameter of 60.1 nm, and water adsorption percentage of 22% of the total powder weight.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395082.1276>

URL: https://www.jamt.ir/article_184876.html

1. INTRODUCTION

Zeolites are crystalline and hydrated aluminosilicates of the first and second groups of alkali and alkaline earth metals. Zeolite 13X or NaX with the chemical formula of Na₈₆ [(AlO₂)₈₆(SiO₂)₁₀₆]X₂H₂O and Si/Al=1.23 has 12-ring pores with the pore size of approximately 6-8 angstroms. This material is one of the hydrophilic zeolites that tend to adsorb polar molecules, especially water (Perkal & Walters, 1970; Shokroo et al., 2016). The main objective of the current study is to determine the values of the effective parameters of the hydrothermal method of zeolite 13X synthesis.

2. MATERIALS AND METHODS

The raw materials used in this research are sodium silicate (Na₂SiO₃. H₂O), Merck, code 1056212500 (8% Na₂O, 26.5% SiO₂, 65.5% H₂O), sodium aluminate

(NaAlO₂), Sigma Aldrich code 13404, (38% Na₂O, and 62% Al₂O₃), sodium hydroxide (NaOH) Merck code 1064621000 (99% NaOH), and deionized water.

2.1. Selection of raw materials

Table 1 lists the information from different sources to determine the composition ratio of raw materials and other parameters.

2.2. Hydrothermal synthesis of zeolite 13X powder

Samples S1 and S2, whose specifications are given in Table 1, were used for the synthesis of zeolite 13X powder.

Table 1. Synthesis conditions of selected samples

Sample code	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na ₂ O/Al ₂ O ₃	H ₂ O/Al ₂ O ₃	Temperature (°C)	Time (hr)	Ref.
S1	3.43	10.39	320	90	6	(Mezni et al., 2011)
S2	3.5	3.5	150	90	15	(Zhang et al., 2013)

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural studies

Figure 1 shows the XRD pattern of the synthesized S1 and S2 samples and Commercial sample, Comm.

The results obtained by the XRD pattern of S1 and Comm show that the structure of the synthesized and commercial sample matches that of zeolite 13X given in references (Treacy & Higgins, 2007). The XRD pattern of S2 confirms the formation of an amorphous structure.



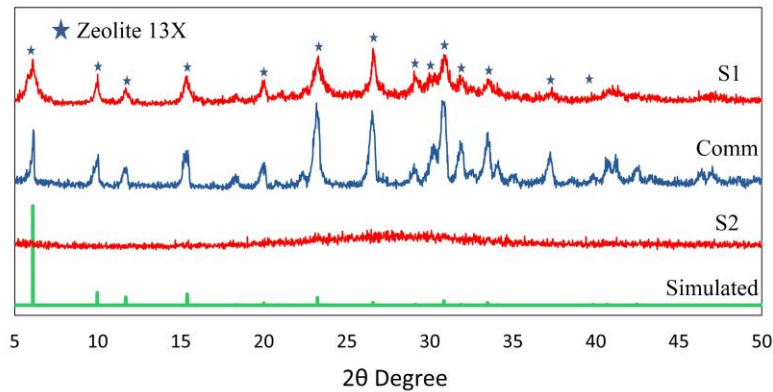


Figure 1. X-ray diffraction pattern image of synthesized samples S1, S2, and Comm

3-3. Surface area analysis (BET)

The results obtained from the BET analysis of the samples are given in Table 2.

The S1 sample has a higher specific surface area than the Comm sample mainly due to the visibility of the smaller particles in the SEM images.

Table 2. The BET analysis results of the S1 and Comm samples

Sample code	Surface area(m ² /gr)	Total pore Vol. Cm ³ /gr	Mean hole diameter Nm
Comm	13.48	0.02	8.02
S1	25.53	0.38	60.15

3-6. Comparison of moisture adsorption and desorption

Figure 2 refers to the moisture adsorption in the samples at different pressures. The water desorption under different pressures demonstrates that the S1 powder sample loses more

moisture due to its larger mean pore diameter (46% vs. 32% at 0.92(atm) pressure) under the same vacuum conditions. In sample S1, moisture absorption takes more time due to the agglomeration of the powder.

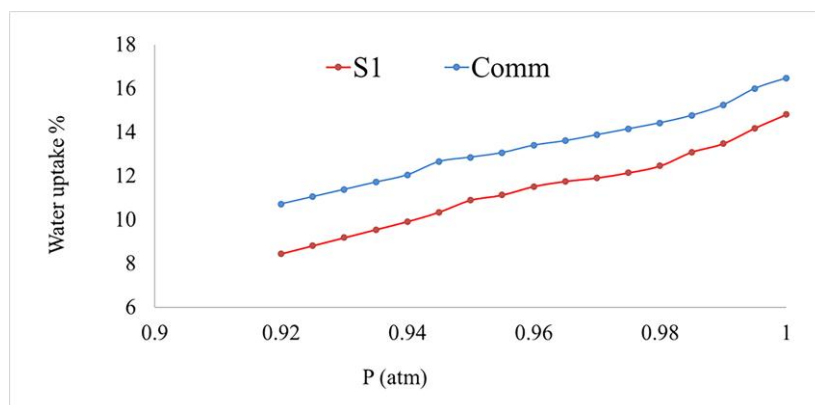


Figure 2. Curves of the percentage of adsorbed moisture at different pressures for samples S1 and Comm

4. CONCLUSION

Primary compounds for the synthesis of zeolite 13X powder through the hydrothermal method involve a careful selection of different raw materials. For instance, the composition of the synthesized samples, as per references, includes $3.43\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10.39\text{Na}_2\text{O} \cdot 320\text{H}_2\text{O}$ for (S1) and $3.5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 150\text{H}_2\text{O}$ for (S2). In the STA analysis, sample S1 demonstrated the 22% moisture

adsorption, surpassing the 20% moisture adsorption observed in the commercial sample (Comm). Notably, the moisture absorption at ambient temperature by various pressures suggested that S1 exhibited a faster desorption due to its larger mean pore diameter. This characteristic thus makes S1 favorable for powder reuse. Conversely, despite the agglomeration of S1 powder, it displayed less moisture absorption within the same time frame compared to the Comm sample. Therefore, the suitable moisture absorption and desorption zeolite 13X powder proved to have a high specific surface area and

high pore volume with the presence of small macrodimension holes (nonagglomeration).

5. ACKNOWLEDGEMENT

We are very grateful to the Niroo Research Institute and Materials and Energy Research Institute for their support throughout this research and assistance in advancing it.

REFERENCES

1. Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52(3), 209-218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.017>
2. Perkal, M., & Walters, W. (1970). Positron annihilation in synthetic zeolites 4A and 13X. *The Journal of Chemical Physics*, 53(1), 190-198. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1673764>
3. Shokroo, E. J., Farsani, D. J., Meymandi, H. K., & Yadollahi, N. (2016). Comparative study of zeolite 5A and zeolite 13X in air separation by pressure swing adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(4), 1391-1401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11814-015-0232-6>
4. Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2007). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7>
5. Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., & Yang, R. (2013). Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235, 322-328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز و بررسی پارامترهای تأثیرگذار در جذب رطوبت پودر زئولیت ۱۳X سنتز شده به روش هیدروترمال

علی مهدیخانی^۱، اسماعیل صلاحی^{۲*}، جهانگیر شاهمرادی^۳

^۱ دانشجوی دکتری، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۲ استاد، پژوهشگاه سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران.

^۳ دانشیار، شرکت شهرک های صنعتی، وزارت صنعت معدن تجارت، کرج، ایران.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰

بازنگری: ۱۴۰۲/۰۳/۲۹

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۹/۱۹

کلیدواژه ها:

زئولیت NaX،

سنتز هیدروترمال،

مواد جاذب رطوبت،

مواد متخلخل،

جذب رطوبت از هوا

چکیده امروزه کمبود آب شیرین معضلی جهانی شده است و فناوری های جدید با استفاده از انرژی تجدیدپذیر به شدت مورد توجه قرار گرفته اند. یکی از این موارد جذب آب از رطوبت هوا در هنگام شب توسط مواد متخلخل جاذب رطوبت و خارج شدن رطوبت جذب شده در روز با استفاده از انرژی خورشید به صورت قطرات شبنم و جمع آوری آن است. زئولیت ها از جمله مواد متخلخل ارزان قیمت با پایداری بالا هستند که قابلیت جذب بالای رطوبت در رطوبت های نسبی پایین را دارند و مناسب این کاربرد در مناطق خشک هستند. هدف این پژوهش سنتز پودر زئولیت ۱۳X یا Na-X با استفاده از روش هیدروترمال، بررسی و تعیین پارامترهای تأثیرگذار در سنتز و شناسایی عوامل مؤثر در میزان جذب رطوبت در این ماده است. مشخصه یابی نمونه ها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD)، انجام شد. نتایج به دست آمده از آنالیز حرارتی هم زمان (STA) با استفاده از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نتایج آزمون تخلخل سنجی (BET) با درصد جذب رطوبت در فشارهای نسبی گوناگون بررسی شدند. بررسی نتایج و مقایسه آن با نتایج دیگر تحقیقات نشان می دهد که مهم ترین پارامتر جذب رطوبت در زئولیت ۱۳X سطح ویژه، حجم تخلخل ها و متوسط اندازه قطر حفرات است. در نمونه سنتز شده (S1)، سطح ویژه $25/53 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، حجم تخلخل ها $0/38 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ، متوسط قطر حفرات $6/1 \text{ nm}$ و درصد جذب رطوبت ۲۲ درصد وزن پودر به دست آمد. در نمونه تجاری با سطح ویژه $13/48 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، حجم تخلخل $0/02 \text{ cm}^3/\text{gr}$ و متوسط قطر حفرات $8/02 \text{ nm}$ ، درصد جذب رطوبت ۲۰ درصد وزن پودر بود.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395082.1276>

URL: https://www.jamt.ir/article_184876.html

۱- مقدمه

استفاده مجدد در سیستم جذب ارجحیت پیدا می کنند. زئولیت ها، آلومینوسیلیکات های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی عناصر گروه اول و دوم اصلی هستند که به لحاظ پایداری، هزینه کم و سرعت بالای جذب رطوبت یکی از مواد پرکاربرد در صنایع رطوبت گیرهای برقی^۱، پمپ های حرارتی جذبی (AHPs)^۲، آب گیری الکل/حلال آلی^۳ و سیستم های

جذب رطوبت توسط مواد جامد متخلخل در بسیاری از صنایع، که نیاز به جذب و رهاسازی آب دارند، استفاده می شود. این مواد، بسته به اندازه حفرات و پیوندهای سطحی، میزان جذب متفاوتی در رطوبت های نسبی گوناگون دارند. مواد جاذب رطوبت، در کاربرد، از لحاظ ایمنی، پایداری، هزینه کم و قابلیت

1. Electric dehumidifier
2. Adsorption Heat Pumps
3. Alcohol/organic solvent dehydration

*عهده دار مکاتبات: اسماعیل صلاحی

نشانی: ایران، البرز، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه سرامیک، تلفن: ۰۲۶۳۶۲۸۰۰۴۰

پیام نگار: e-salahi@merc.ac.ir

زئولیت به روش های گوناگون نظیر هیدروترمال (Anbia

et al., 2015; Bandarchian & Anbia, 2015; Ezzeddine et al., 2018; Hunger et al., 1999; Jänchen et al., 2004; Lima et al., 2019; Moneim & Ahmed, 2015; Rostami et al., 2016; Sayilgan et al., 2016; Sharma et al., 2016; Stach et al., 2005; Treacy & Higgins, 2007; Vizureanu & Krivenko, 2021; Yan et al., 2019; Zhao et al., 2020; Zhang et al., 2013)، همجوشی قلیایی در دمای بالا و

هیدروترمال (Chen et al., 2014; Mezni et al., 2011; Mulu

Jansen, et al., 2021; Robson, 2001)، امواج ماکروویو (Jansen,

Erten-Kaya, 2001; Zeng et al., 2021) و امواج مافوق صوت (Erten-Kaya,

Pal et al., 2013; Cakicioglu-Ozkan, 2012) سنتز می شود.

در میان روش های ذکر شده، روش همجوشی قلیایی، که ابتدا ترکیب مواد اولیه نظیر کائولن، بتونیت و ضایعات چینی در دمای بالا با هم وارد واکنش اولیه می شوند و سپس، با استفاده از روش هیدروترمال، پودر نهایی سنتز می شود، معمولاً محصول نهایی خلوص بالایی ندارد. از آنجایی که روش های امواج ماکروویو و مافوق صوت نیز روش هایی صنعتی به شمار نمی آیند، روش هیدروترمال به عنوان روش مناسب سنتز پودر زئولیت با خلوص بالا و قابلیت صنعتی شدن مطرح است.

پارامترهای تأثیرگذار در سنتز پودر نهایی در روش سنتز

هیدروترمال پودر زئولیت $13X$ شامل نسبت های مولی اولیه

SiO_2/Al_2O_3 ، Na_2O/Al_2O_3 ، H_2O/Al_2O_3 ، دما، زمان، زمان

استراحت قبل از اتوکلاو و PH ترکیب نهایی قبل از فیلتراسیون

هستند. در بین پارامترهای تأثیرگذار در تشکیل نوع زئولیت،

نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 بیشترین نقش را در ترکیب محصول

نهایی دارد. اگر این نسبت در محدوده ۴-۱/۵ باشد، شاهد به

وجود آمدن زئولیت X خواهیم بود. در نسبت های کمتر، درصدی

از هر دو نوع زئولیت نوع X، A حاصل خواهد شد و برای نسبت

۵/۰ زئولیت نوع A به وجود خواهد آمد و با افزایش نسبت

بیشتر از ۴ نیز فاز آمرف غالب خواهد بود (Zhang et al.,

2013). در تشکیل زئولیت X در نسبت های اولیه مولی

SiO_2/Al_2O_3 بین ۴-۱/۵، با کاهش نسبت مولی SiO_2/Al_2O_3 ،

تشکیل بلورهای زئولیت $13X$ با میانگین اندازه ذرات بزرگتر

و توزیع اندازه ذرات باریک تر حاصل می شود (Zhang et al.,

2013). برای کاربرد به عنوان جاذب رطوبت، که به سطح ویژه

بالا نیاز است، میانگین ذرات کوچک تر و در نتیجه نسبت مولی

بازیابی و ذخیره انرژی^۱ به شمار می آیند (Mgbemere et al.,

2017). زئولیت ها از به هم پیوستن چهاروجهی های $[SiO_4]^{4-}$ و

$[AlO_4]^{4-}$ تشکیل می شوند که مواد اولیه در دسترس و فراوان و

دارای پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی هستند. فرمول شیمیایی

عمومی آن به صورت $Mx/n[(Al_2O_3)_x(SiO_2)_y].WH_2O$ است.

در این فرمول، (M) کاتیون فلزی، (n) ظرفیت کاتیون و (W)

تعداد مولکول های آب در هر سلول واحد است. نسبت Si/Al

در ترکیب اولیه یکی از مهم ترین عوامل تعیین کننده نوع زئولیت

است که دارای مقادیر ۱ تا ۵ است. نسبت Si/Al نزدیک به یک

(زئولیت های غنی از آلومینیم) بالاترین خاصیت آب دوستی

به دلیل حداکثر میزان آلومینیم در چهارچوب چهاروجهی را دارد

و به وسیله تعداد بالای سایت های تبادل کاتیونی به وجود می آید.

زئولیت $13X$ یا NaX با فرمول شیمیایی

$Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot XH_2O$ با نسبت $Si/Al=1/23$ و

با حفرات ۱۲ حلقه ای و اندازه حفرات حدود ۶ تا ۸ آنگستروم

از جمله زئولیت های آب دوست است که تمایل بسیاری به جذب

مولکول های قطبی، به ویژه آب دارد. (Magee & Sullivan,

2016; Perkal & Walters, 1970; Shokroo et al., 2010). در

ساختار هندسی زئولیت $13X$ ، دو نوع حفره شامل حفره بزرگ^۲

(α) با قطر ۸-۱۳ آنگستروم و حفره کوچک تر مربوط به

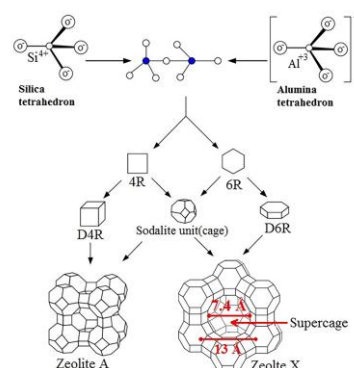
سودالیت (β) با قطر ۲/۸ آنگستروم وجود دارد (Masoudian et

al., 2013; Perkal & Walters, 1970). شکل ۱ نحوه تشکیل

زئولیت $13X$ و زئولیت A (سودالیت) را از ترکیبات اولیه آن

نشان می دهد. حجم و اندازه حفرات در این ماده برای کاربرد

جاذب رطوبت نقش اساسی دارد (Yan et al., 2019).



شکل ۱. ساختار واحدهای تشکیل دهنده زئولیت

A, X (Masoudian et al., 2013)

1. Energy recovery and storage systems

2. Supercage

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالاتر مناسب‌تر خواهد بود.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد و روش‌ها

مواد اولیه مورد استفاده عبارت هستند از سیلیکات سدیم $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ شرکت مرک (Na_2O ۸ درصد، SiO_2 ۲۶/۵ درصد، H_2O ۶۵/۵ درصد)، کد ۱۰۵۶۲۱۲۵۰۰، آلومینات سدیم NaAlO_2 شرکت سیگما آلد ریچ (Na_2O ۳۸ درصد و Al_2O_3 ۶۲ درصد) کد ۱۳۴۰۴، هیدروکسید سدیم NaOH (۹۹ درصد) شرکت مرک کد ۱۰۶۴۶۲۱۰۰۰ و آب دیونیزه شده.

۲-۲- انتخاب ترکیب مواد اولیه

اطلاعات مراجع گوناگون برای تعیین ترکیب مواد اولیه و دیگر پارامترهای مؤثر در سنتز در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. نسبت پارامترهای گوناگون تأثیرگذار در تشکیل زئولیت $13X$ در مراجع گوناگون

ردیف	مراجع	زمان h	دما °C	$\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	روش سنتز
۱	Bandarchi et al., 2015	۱۵	۹۰	۱۶۰	۴	۳/۵	هیدروترم ال
۲	Mezni et al., 2011	۶	۹۰	۳۲۰	۱/۳۹	۴۳/۳	هیدروترم ال، همجوشی قلیایی
۳	Zhang et al., 2013	۱۵	۹۰	۱۵۰	۳/۵	۳/۵	هیدروترم ال
۴	Masoudian et al., 2013	۴	۷۵	۳۱۵	۴/۵	۳	هیدروترم ال
۵	Anbia et al., 2015	۵	۱۰۰	۱۵۶	۳	۳/۹	هیدروترم ال

با توجه به توضیحات داده شده درخصوص نسبت مولی، $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالاتر از ۳ به عنوان مهم‌ترین پارامتر سنتز و دمای اتوکلاو ۹۰ درجه سلسیوس، میزان قلیایی بودن ترکیب که با نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و میزان آب در ارتباط است و مناسب‌ترین حالت‌ها عبارت هستند از نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ کم با میزان آب

درخصوص تأثیر نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ تحقیقات نشان می‌دهد که کریستالیزاسیون زئولیت و ترکیب آن به شدت به میزان قلیایی بودن فاز محلول در طول هسته‌زایی و رشد زئولیت بستگی دارد. برای مشخص کردن ترکیب اولیه باید در نظر داشت که، اگر محتوای آب کاهش یابد، میزان قلیایی بودن محلول به طور محسوسی افزایش خواهد یافت. بنابراین، در تعیین محدوده نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، میزان آب در محلول تأثیرگذار خواهد بود و برای حصول به ترکیب نهایی زئولیت $13X$ ، در صورتی که میزان آب محلول کم باشد، مقدار نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ نیز باید کاهش یابد. نسبت مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در محدوده ۲۰-۳/۸ می‌تواند قرار گیرد ([Robson, 2001](#)). همچنین، در صورت وجود مقدار ثابت آب در محلول، نسبت پایین مولی $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ سبب تشکیل زئولیت P ، نسبت‌های بالاتر موجب تشکیل زئولیت X و بالاتر از آن سبب تشکیل زئولیت A خواهند شد ([Anbia et al., 2015](#)). درخصوص دمای اتوکلاو، تحقیقات نشان می‌دهد که دمای بالاتر از ۹۰ درجه سلسیوس به تشکیل فرم پایدارتر زئولیت یعنی سودالیت (زئولیت A) منجر خواهد شد ([Masoudian et al., 2013](#); [Mezni et al., 2011](#)) و در دمای کمتر از ۸۰ نیز فاز بلورین کمی تشکیل خواهد شد ([Zhang et al., 2013](#)).

همچنین، بررسی‌ها نشان داد که افزایش آب در نسبت مولی $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ از ۱۹۵ به ۳۱۵ سبب تشکیل بهتر ژل و در نتیجه خلوص بالاتر زئولیت می‌شود ([Masoudian et al., 2013](#)).

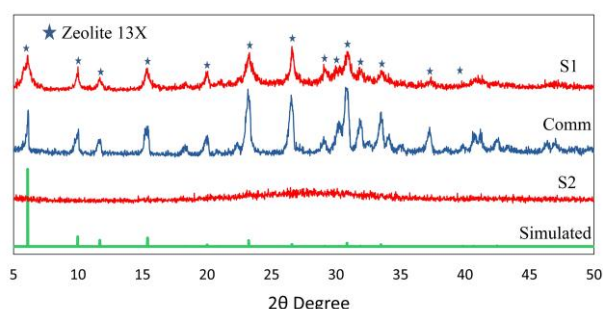
در این پژوهش، هدف اصلی تعیین مقادیر پارامترهای تأثیرگذار روش هیدروترمال سنتز زئولیت $13X$ است که برای تحقق این هدف، با توجه به اهمیت پارامترها و تأثیر آن در سنتز زئولیت $13X$ ، محدوده پارامتر نسبت‌های مولی اولیه $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، دما، زمان و PH بررسی شده است و پس از تعیین پارامترهای گوناگون انتخابی و اثرگذار در آن، خواص جذب رطوبت در نمونه سنتز شده با نمونه تجاری مقایسه و بررسی می‌شود.

اندازه گیری مساحت سطح ویژه و قطر حفرات نمونه پودرها از آزمون اندازه گیری تخلخل سنجی جذب و واجذب BET با دستگاه Belsorp II در دمای ۷۷ درجه کلوین استفاده شد. رفتار حرارتی نمونه ها با استفاده از آزمون حرارتی همزمان STA^۳ و دستگاه مدل Mettler Toledo DSC با شرایط دمایی ۲۵-۸۵۰ درجه سلسیوس تحت اتمسفر هوا با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه انجام شد. همچنین، برای بررسی ریخت شناسی سطح پودرها و میزان کیفی تخلخل موجود، شکل حفره های به وجود آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۴ (FESEM) مدل VEGA/TESCAN-LMU استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختاری

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های سنتز شده S1 و S2 و تجاری Comm را نشان می دهد.



شکل ۲. تصویر الگوی پراش پرتو ایکس در نمونه S1، S2 و Comm

در الگوی پراش زئولیت ۱۳X (Crystallographic Information File: 1521411)، قله پراش در $2\theta = 6/1^\circ$ مرتبط با صفحه (۱۱۱) وجود دارد و قله مشخصه بعدی مربوط به صفحه کریستالوگرافی (۲۲۰) در موقعیت $2\theta = 10/0^\circ$ است. همچنین، قله های دیگر مربوط به صفحات (۳۱۱)، (۳۳۱)، (۵۳۳)، (۶۴۲) و (۵۵۵) به ترتیب در موقعیت های $30/9^\circ$ و $26/6^\circ$ و $23/3^\circ$ و $15/4^\circ$ و $11/7^\circ$ وجود دارند (Treacy & Higgins, 2007). نتایج به دست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس در نمونه سنتز شده S1 و تجاری Comm نشان می دهد که ساختار

کمتر و نسبت $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ بالا با میزان آب بیشتر، اطلاعات ردیف های ۲ و ۳ جدول ۱ برای سنتز هیدروترمال انتخاب شد.

۳-۲- سنتز پودر زئولیت ۱۳X

نمونه های S1، S2 با مشخصات آورده شده در جدول ۲ برای سنتز پودر زئولیت ۱۳X استفاده شدند.

جدول ۲. شرایط سنتز نمونه پودرها

ردیف	مرجع	زمان (hr)	دمای اتوکلاو (°C)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
S1	(Mezni et al., 2011)	۶	۹۰	۳۲۰	۱۰/۳۹	۳/۴۳
S2	(Zhang et al., 2013)	۱۵	۹۰	۱۵۰	۳/۵	۳/۵

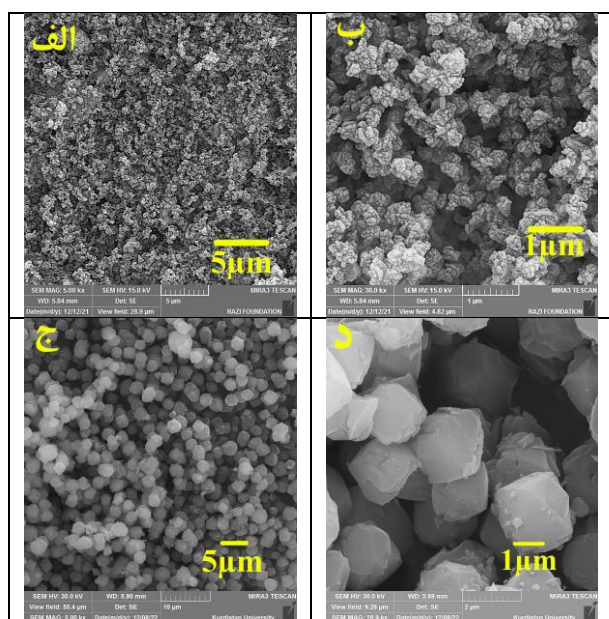
برای ساخت ترکیب، ابتدا NaOH در آب دیونیزه کاملاً حل و سپس نیمی از آن به NaAlO_2 اضافه شد و نیم دیگر آن به Na_2SiO_3 منتقل شد. در ادامه، محلول سیلیکات سدیم به محلول آلومینات سدیم به تدریج اضافه شد. پس از ۲ ساعت استراحت، ژل به دست آمده در اتوکلاو با دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ و ۱۵ ساعت، مطابق کد نمونه در جدول ۲، قرار داده شد. در نتیجه، پس از سرد شدن و رساندن PH به ۷، ابتدا در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm قرار داده شد و پس از شست و شو و عبور از صافی، به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شد.

همچنین، نمونه پودر تجاری زئولیت ۱۳X با کد Comm برای مقایسه نتایج به دست آمده با پودرهای سنتز شده تهیه شد. برای تعیین ساختار مواد و تعیین اندازه ذرات بلورکها، از دستگاه پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) مدل PHILIPS (PW3710 PMD control) با تابش Cu-Kα استفاده شد. به منظور بررسی و مقایسه پیوندهای تشکیل شده بین Al, Si, O, H در نمونه ها، طیف سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه^۲ (FTIR) مدل Perkinelmer spectrum RXI استفاده شد و برای

1. X-Ray Diffraction Analysis
2. Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
3. Simultaneous Thermal Analysis
4. Field Emission Scanning Electron Microscopy

نمونه سنتز شده و تجاری با ساختار زئولیت ۱۳X مطابقت دارد. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه سنتز شده S2 نیز نشان می‌دهد که ساختاری آمورف تشکیل شده است. با استفاده از نرم افزار MAUD، مقدار درصد کریستالیزاسیون پودر S1 برابر با ۹۴ درصد به دست آمد. همچنین، با استفاده از تکنیک شرر، اندازه کریستالیت‌ها در نمونه S1 برابر ۳۲/۵ نانومتر و نمونه تجاری Comm برابر با ۲۴/۳ نانومتر محاسبه شد.

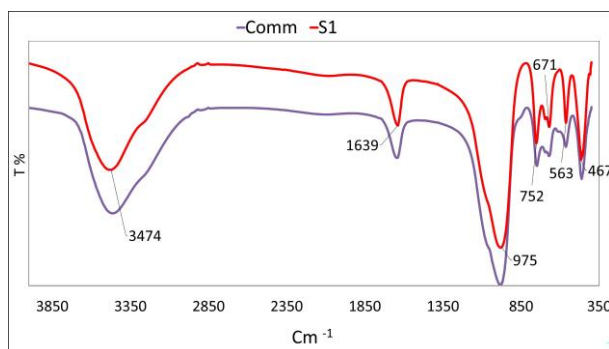
در شکل ۳، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه سنتز شده S1 و تجاری Comm نشان داده شده است.



شکل ۴. تصاویر ریخت‌شناسی سطح پودر با تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (الف، ب) نمونه پودر سنتز شده S1 و (ج، د) نمونه پودر تجاری

تصاویر به دست آمده از نمونه ستنز شده S1، ذرات ریز و کوچک و اغلب به هم پیوسته و با شکلی نامنظم را نشان می دهد که بیان کننده فرصت کم هسته های تشکیل شده از ژئولیت ۱۳X برای رشد است. همچنین، به نظر می رسد وجود اتصال بین ذرات سبب به وجود آمدن حفراتی در ابعاد ماکرو خواهد شد، در صورتی که در نمونه تجاری Comm ذرات به صورت مجزا و در اندازه های حدود ۲ میکرون شکل گرفته اند و شکلی شبه کروی داشتند. به همین دلیل، به نظر می رسد تعداد حفرات در ابعاد ماکرو در پودر Comm اندک باشد.

شکل ۵ توزیع اندازه تخلخل و جذب و واجذب نیتروژن نمونه ستنترشده و تجاری را نشان می‌دهد. نتایج به‌دست‌آمده از آنالیز تحلیل^۱سنجی نمونه‌ها در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۳. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه نمونه سنتز شده S1 و نمونه تجاری Comm

در این منحنی، قله پهن در 3474cm^{-1} مربوط به کشش O-H متعلق به گروه‌های هیدروکسیل یا مولکول‌های جذب‌شده آب و قله 1639cm^{-1} مربوط به خمش H-O-H یا H_2O است. همچنین، ارتعاش‌های کششی نامتقارن در پیوندهای گروه‌های Si(Al)O_4 ، که اطلاعات ساختاری هستند، در ناحیه مادون قرمز میانی طیف IR در محدوده $(1300-200\text{cm}^{-1})$ قرار می‌گیرند. درخصوص زئولیت 13X، قله‌های 975cm^{-1} و 671 و 563cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی نامتقارن و تقارن پیوندهای Al-O و Si-O در چهاروجهی‌ها و حلقه‌های شش‌عضوی (D6R) مربوط هستند. قله‌های 752cm^{-1} کشش متقارن در پیوند Si-O-Si و 467cm^{-1} خمش در پیوند Al-O است. نتایج نشان‌دهنده مطابقت قله‌های دو نمونه Comm، S1 با قله‌های زئولیت 13X است.

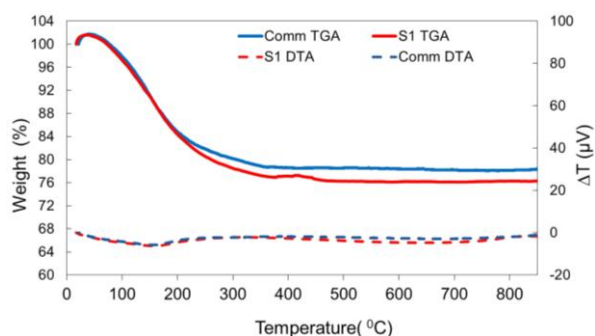
۳-۳- مطالعات ریز ساختمانی

تصاویر به دست آمده از یودرهای سنتز شده S1 و تجاری

تخلخل های ماکرو مطابقت دارد.

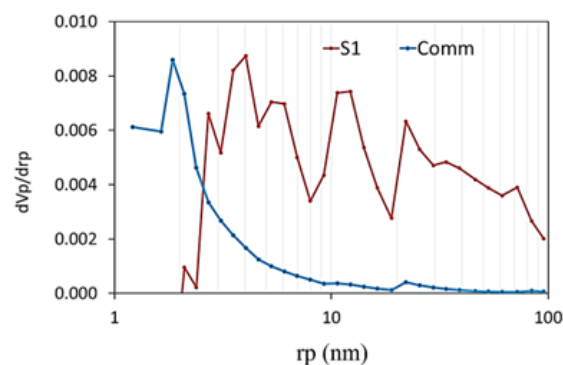
۳-۵- آنالیز وزن سنجی - حرارتی (TGA)

شکل ۶ منحنی به دست آمده از آنالیز وزن سنجی - حرارتی نمونه های تجاری و سنتز شده را در محدوده دمایی ۲۵-۸۵۰ درجه سلسیوس نشان می دهد. این آنالیز با سرعت ۱۰°C/min و در اتمسفر هوا انجام شده است.

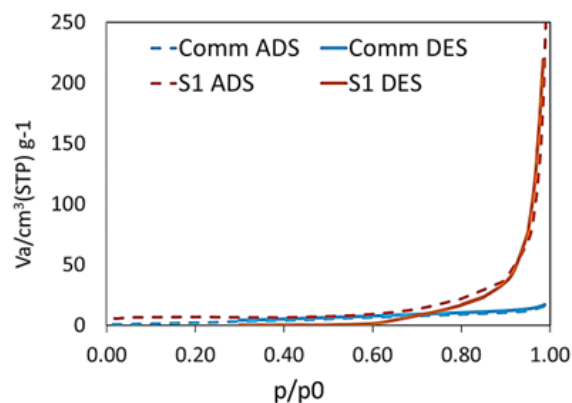


شکل ۶. منحنی TGA در اتمسفر هوا و با سرعت ۱۰°C/min در آنالیز پودر سنتز شده و تجاری

کاهش به وجود آمده در وزن نمونه ها تا دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس مربوط به رطوبت جذب شده در نمونه ها است (Bandarchian & Anbia, 2015; Moneim & Ahmed, 2015). منحنی های شکل ۶ نشان می دهند که نمونه پودرهایی که به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۲۰ درصد قرار گرفته بودند، در پودر سنتز شده S1، ۲۲ درصد و در پودر تجاری Comm، ۲۰ درصد رطوبت جذب شده است. از دمای ۳۰۰ تا دمای ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، کاهش جرم ۱ تا ۳ درصد به این معنی است که زئولیت به دست آمده از نظر ساختاری پایدار است (Bandarchian & Anbia, 2015; Moneim & Ahmed, 2015). بنابراین، نمونه پودرها تا دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس پایدار بودند. همچنین، در شکل ۶، در منحنی DTA نمونه S1 در مقایسه با نمونه Comm، مقداری جذب حرارت از دمای ۴۵۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس مشاهده می شود که کامل نبودن فرایند سنتز در نمونه S1 و حضور مقدار کمی ناخالصی در ترکیب نهایی را نشان می دهد که با درصد کریستالیزاسیون محاسبه شده ۹۶ درصد مطابقت دارد. جدول ۴ مشخصات و ویژگی های فیزیکی و درصد رطوبت جذب شده در نمونه های زئولیت ۱۳X در مراجع گوناگون را نشان می دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۵. (الف) توزیع اندازه تخلخل و (ب) نمودار جذب و واجذب نیتروژن نمونه S1 و Comm

جدول ۲. نتایج به دست آمده از آنالیز BET نمونه های S1 و Comm

نمونه	سطح ویژه (m²/gr)	حجم تخلخل ها (Cm³/gr)	متوسط قطر حفرات (nm)
تجاری (Comm)	۱۳/۴۸	۰/۰۲	۸/۰۲
سنتز شده (S1)	۲۵/۵۳	۰/۳۸	۶۰/۱۵

نمونه سنتز شده S1 در مقایسه با نمونه تجاری Comm، به دلیل داشتن ذرات ریزتر که در تصاویر ریزساختاری مشاهده می شد، سطح ویژه بالاتری دارد. همچنین، شکل ۵-الف نشان می دهد که نمونه S1، به دلیل توزیع اندازه تخلخل وسیع تری از نمونه Comm، دارای حجم تخلخل های بیشتری است که می توان آن را به حالت کلوخه ای بودن و به هم چسبیدن ذرات در این حالت و تشکیل تخلخل های ماکرو، که در تصاویر ریزساختاری نیز قابل مشاهده بود، نسبت داد. شکل ۵-ب نشان می دهد که در نمونه S1، میزان جذب نیتروژن در حدود ۱۰ برابر میزان جذب نیتروژن در نمونه Comm است که با حضور

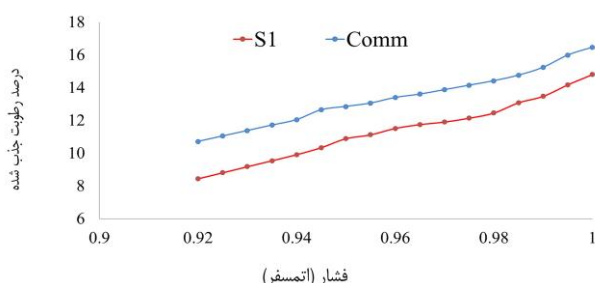
جدول ۴. مشخصات و ویژگی‌های فیزیکی و درصد رطوبت جذب شده در نمونه‌های ژئولیت ۱۳X در مراجع گوناگون

ردیف	نمونه	درصد رطوبت (۳۰۰°C)	سطح ویژه m^2/gr	حجم تخلخل cm^3/gr	متوسط قطر حفرات nm
۱	(Moneim & Ahmed, 2015)	۲۲	-	-	-
۲	(Bandarchian & Anbia, 2015)	۲۲	۴۶۲	۰/۳۴	۰/۶
۳	(Sayilgan et al., 2016)	۱۸	۶۴۳	۰/۳۳	۱/۰
۴	(Zhao et al., 2020)	۱۹	۳۸۳	۰/۲۹	۹/۶
۵	(Yan et al., 2019)	۱۸	۳۵۴	۰/۲۷	-
۶	(Ezzeddine et al., 2018)	۲۴	۷۴۵	۰/۳۲	-
۷	(Sharma et al., 2016)	۳۲	۱۰۵۰	۰/۳۲	-
۸	(Hunger et al., 1999)	۱۸	-	۰/۲۹	-
۹	(Stach et al., 2005)	۳۴	-	-	-
۱۰	(Jänchen et al., 2004)	۱۹	-	-	-
۱۱	S1	۲۲	۲۵/۵	۰/۳۸	۶۰/۱
۱۲	comm	۲۰	۱۳/۱	۰/۰۲	۸/۰۲

و حجم تخلخلها $0.38 \text{ cm}^3/\text{gr}$ به میزان ۳۲ درصد رطوبت جذب کرده است. بنابراین، هر سه عامل سطح ویژه، حجم تخلخلها و متوسط اندازه قطر حفرات تعیین‌کننده میزان جذب رطوبت در ژئولیت ۱۳X هستند. در پودر سنتز شده S1، حجم تخلخل بالا، به واسطه ریزدانه بودن ذرات و آگلومره شدن آنها و به وجود آوردن تخلخل‌های ماکرو، ایجاد شده است که نشان می‌دهد پودر سنتز شده، گرچه سطح ویژه بالایی ندارد، جزء ژئولیت‌های سنتز شده با درصد بالای جذب رطوبت است که با روشی صنعتی تهیه شده است.

۶-۳- بررسی وضعیت واجذب رطوبت

منحنی شکل ۷ مربوط به واجذب رطوبت در نمونه‌ها در اثر ایجاد خلأ نسبی است. منحنی به دست آمده در این شکل از خشک کردن نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس، توزین آنها و سپس قرارگیری آنها به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و رطوبت نسبی ۲۰ درصد و توزین هم‌زمان نمونه‌ها در محفظه تحت خلأ به دست آمده است.



شکل ۷. منحنی میزان درصد رطوبت جذب شده در فشارهای

متفاوت برای نمونه سنتز شده S1 و تجاری Comm

منحنی واجذب رطوبت بر اثر ایجاد خلأ نسبی نشان می‌دهد که نمونه پودر S1، به دلیل وجود متوسط قطر حفرات بیشتر، با اعمال شرایط خلأ یکسان، رطوبت بیشتری از دست می‌دهد (۴۶ درصد در مقابل ۳۲ درصد تا فشار ۰/۹۲ اتمسفر). این نتیجه تطابق خوبی با منحنی جذب و واجذب نیتروژن نمونه پودرها در منحنی شکل ۵ دارد که می‌تواند در طراحی پودر مناسب برای جذب رطوبت و استفاده مجدد از آن استفاده شود. همچنین، به دلیل قرارگیری نمونه‌ها در مدت کوتاه ۲۴ ساعت (در مقایسه

سطح ویژه و حجم تخلخلها دو عامل مهم در افزایش رطوبت جذب شده توسط ژئولیت ۱۳X بیان شده است (Sharma et al., 2016; Stach et al., 2005). تحقیقات ارائه شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که تمامی درصد‌های جذب رطوبت بالاتر از ۲۴ درصد در سطح ویژه‌های بالاتر از $600 \text{ m}^2/\text{gr}$ به عنوان مهم‌ترین پارامتر به دست آمده‌اند. در یک مورد، نمونه ردیف ۳ جدول ۴، با وجود سطح ویژه $643 \text{ m}^2/\text{gr}$ ، جذب رطوبت پایین در حدود ۱۸ درصد، گزارش شده است که دلیل این امر متوسط اندازه قطر حفرات کم (۰/۶ نانومتر) به عنوان دیگر پارامتر مهم تأثیرگذار در جذب رطوبت است. نمونه پودر ردیف ۷ جدول ۴، با سطح ویژه $1050 \text{ m}^2/\text{gr}$

۵- سپاسگزاری

از پژوهشگاه نیرو و پژوهشگاه مواد و انرژی برای حمایت از پژوهش حاضر و کمک به پیشبرد آن بسیار سپاسگزاریم.

مراجع

1. Anbia, M., Mohammadi Nejati, F., Jahangiri, M., Eskandari, A., & Garshasbi, V. (2015). Optimization of synthesis procedure for NaX zeolite by Taguchi experimental design and its application in CO₂ adsorption. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 26(3), 213-222. https://jsciences.ut.ac.ir/article_55309.html
2. Bandarchian, F., & Anbia, M. (2015). Conventional hydrothermal synthesis of nanoporous molecular sieve 13X for selective adsorption of trace amount of hydrogen sulfide from mixture with propane. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 26, 1380-1387. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.08.019>
3. Erten-Kaya, Y., & Cakicioglu-Ozkan, F. (2012). Effect of ultrasound on the kinetics of cation exchange in NaX zeolite. *Ultrasonics Sonochemistry*, 19(3), 701-706. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2011.10.010>
4. Ezzeddine, Z., Batonneau-Gener, I., Pouilloux, Y., Hamad, H., & Saad, Z. (2018). Synthetic nax zeolite as a very efficient heavy metals sorbent in batch and dynamic conditions. *Colloids and Interfaces*, 2(2), 22. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/colloids2020022>
5. Hunger, B., Klepel, O., Kirschhock, C., Heuchel, M., Toufar, H., & Fuess, H. (1999). Interaction of water with alkali-metal cation-exchanged X type zeolites: a temperature-programmed desorption (TPD) and X-ray diffraction study. *Langmuir*, 15(18), 5937-5941. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/la981284s>
6. Jänchen, J., Ackermann, D., Stach, H., & Brösicke, W. (2004). Studies of the water adsorption on zeolites and modified mesoporous materials for seasonal storage of solar heat. *Solar energy*, 76(1-3), 339-344. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2003.07.036>
7. Jansen, K. (2001). Chapter 6 - Microwave technology in zeolite synthesis. In H. Robson & K. P. Lillerud (Eds.), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (pp. 39-42). Elsevier Science. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50703-7/50104-6>
8. Magee, H. M., & Sullivan, M. (2010). Nitrogen gas adsorption in zeolites 13X and 5A. *Adsorption*, 24, 2563-2569. <https://www.phys.ufl.edu/reu/2008/reports/magee.pdf>
9. Masoudian, S. K., Sadighi, S., & Abbasi, A. (2013). Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8(1), 54. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.9767/bcrec.8.1.4321.54-60>
10. Mezni, M., Hamzaoui, A., Hamdi, N., & Srasra, E. (2011). Synthesis of zeolites from the low-grade Tunisian natural illite by two different methods. *Applied Clay Science*, 52(3), 209-218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.02.017>
11. Mgbemere, H., Ekpe, I., & Lawal, G. (2017). Zeolite synthesis, characterization and application areas: a review. <https://ir.unilag.edu.ng/handle/123456789/10226>
12. Moneim, M. A., & Ahmed, E. A. (2015). Synthesis of faujasite from Egyptian clays: Characterizations and removal of heavy metals. *Geomaterials*, 5(02), 68. <https://doi.org/https://doi.org/10.4236/gm.2015.52007>
13. Pal, P., Das, J. K., Das, N., & Bandyopadhyay, S. (2013). Synthesis of NaP zeolite at room temperature and short crystallization time by sonochemical method. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(1), 314-321. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.07.012>
14. Perkal, M., & Walters, W. (1970). Positron annihilation in synthetic zeolites 4A and 13X. *The Journal of Chemical Physics*, 53(1), 190-198. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.1673764>
15. Robson, H. (2001). *Verified synthesis of zeolitic materials*. Gulf Professional Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-50703-7.X5094-7>

با قرارگیری نمونه‌ها به مدت ۷۲ ساعت برای آزمون گرماسنجی) برای جذب رطوبت، درصد رطوبت به دست آمده برای هر دو نمونه کمتر از مقدار نهایی جذب رطوبت است و نمونه S1 به دلیل شرایط کلوخه‌ایی بودن به زمان بیشتری برای جذب رطوبت نیاز دارد. در نتیجه، کلوخه‌ای بودن پودر سرعت جذب رطوبت را کاهش می‌دهد و برای جذب بالا و دفع راحت‌تر و سریع‌تر رطوبت باید نمونه سنتز شده دارای سطح ویژه و حجم تخلخل بالا و همچنین اندازه قطر حفرات بزرگ در محدوده‌های میکرو و مزو باشد.

۴- نتیجه گیری

ترکیب‌های اولیه برای سنتز پودر ژئولیت ۱۳X با روش هیدروترمال با استفاده از بررسی پارامترها در مراجع گوناگون به صورت $\text{Al}_2\text{O}_3.3.43\text{SiO}_2.10.39\text{Na}_2\text{O}.320\text{H}_2\text{O}$ (S1) و $\text{Al}_2\text{O}_3.3.5\text{SiO}_2.3.5\text{Na}_2\text{O}.150\text{H}_2\text{O}$ (S2) انتخاب شدند و در دمای ۹۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت برای نمونه S1 و ۱۵ ساعت برای نمونه S2 سنتز شدند. نتایج پراش پرتو ایکس نشان داد که نمونه پودر سنتز شده S2 ساختار آمورف تشکیل داده است. پراش پرتو ایکس و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه پودر سنتز شده S1 با نتایج ژئولیت ۱۳X مطابقت داشت. در بررسی خواص فیزیکی پودر سنتز شده S1 و تجاری Comm، پودر سنتز شده S1 دارای سطح ویژه بالاتر و حجم تخلخل‌های بالاتری بود که سبب جذب رطوبت بیشتر شده بود و، در نتایج به دست آمده از آزمون TGA، برای نمونه سنتز شده S1، ۲۲ درصد جذب رطوبت و، برای نمونه تجاری Comm، ۲۰ درصد جذب رطوبت به دست آمد. همچنین، واجذب رطوبت در دمای محیط و با اعمال خلأ نسبی نشان داد که در نمونه S1، به دلیل حجم حفرات بیشتر، واجذب رطوبت، که به منظور استفاده مجدد از پودر برای جذب رطوبت کاربرد دارد، در آن سریع‌تر انجام می‌پذیرد. از طرفی، کلوخه‌ایی شدن پودر S1 سبب جذب رطوبت کمتر در زمان مشابه در مقایسه با نمونه Comm شده بود. بنابراین، پودر ژئولیت ۱۳X مناسب برای جذب و دفع رطوبت دارای سطح ویژه و حجم تخلخل‌های بالا و وجود تعداد حفرات با ابعاد ماکرو کم (عدم آگلومریزاسیون) خواهد بود.

16. Sayılğan, Ş. Ç., Mobedi, M., & Ülkü, S. (2016). Effect of regeneration temperature on adsorption equilibria and mass diffusivity of zeolite 13x-water pair. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224, 9-16. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.10.041>
17. Sharma, P., Song, J.-S., Han, M. H., & Cho, C.-H. (2016). GIS-NaP1 zeolite microspheres as potential water adsorption material: Influence of initial silica concentration on adsorptive and physical/topological properties. *Scientific Reports*, 6(1), 22734. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/srep22734>
18. Shokroo, E. J., Farsani, D. J., Meymandi, H. K., & Yadollahi, N. (2016). Comparative study of zeolite 5A and zeolite 13X in air separation by pressure swing adsorption. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(4), 1391-1401. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11814-015-0232-6>
19. Stach, H., Muegele, J., Jänschen, J., & Weiler, E. (2005). Influence of cycle temperatures on the thermochemical heat storage densities in the systems water/microporous and water/mesoporous adsorbents. *Adsorption*, 11, 393-404. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10450-005-5405-x>
20. Treacy, M. M., & Higgins, J. B. (2007). *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites fifth (5th) revised edition*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53067-7.X5470-7>
21. Yan, T., Li, T., Xu, J., & Wang, R. (2019). Water sorption properties, diffusion and kinetics of zeolite NaX modified by ion-exchange and salt impregnation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 139, 990-999. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.05.080>
22. Zeng, X., Hu, X., Song, H., Xia, G., Shen, Z.-Y., Yu, R., & Moskovits, M. (2021). Microwave synthesis of zeolites and their related applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 323, 111262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111262>
23. Zhang, X., Tang, D., Zhang, M., & Yang, R. (2013). Synthesis of NaX zeolite: Influence of crystallization time, temperature and batch molar ratio SiO₂/Al₂O₃ on the particulate properties of zeolite crystals. *Powder Technology*, 235, 322-328. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.046>
24. Zhao, H., Wang, Z., Li, Q., Wu, T., Zhang, M., & Shi, Q. (2020). Water sorption on composite material "zeolite 13X modified by LiCl and CaCl₂". *Microporous and Mesoporous Materials*, 299, 110109. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110109>