

УДК 541.183.12+549.67+546.28

DOI: 10.31040/2222-8349-2024-0-3-24-30

**СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА X НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА НАХЧЫВАНА:
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

© Г.А. Мамедова, Г.Ф. Насирли, Т.А. Алиев

Впервые на основе природного минерала Нахчывана был синтезирован и исследован синтетический аналог перспективного для практического использования цеолита фожазита – X, изучено влияние различных факторов на скорость и селективность кристаллизации. В качестве исходного материала использовали природный минерал Нахчывана – вулканическое стекло обсидиан из вершины Гапыджык Ордубадского района. Кристаллизация была проведена гидротермальным методом в автоклавах типа Мори, объемом 20 см³ и коэффициентом заполнения F, равным 0.8. Исходный природный минерал и продукты реакции были исследованы рентгенофазовым (2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, 2θ=20–80°) 00-Д»), ИК-спектральным («Nicolet IS-10»), дериватографическим (NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M), элементным («Launch of Triton XL Ditution Refrigerator», Oxford Instrument) методами анализа и сканирующей электронной микроскопией (Hitachi TM-3000). Изучено влияние температуры, концентрации термального раствора щелочи, продолжительности кристаллизации и стадии «старение» на процесс синтеза цеолита X. Гидротермальная кристаллизация цеолита X изучалась при температуре 80–200°C, концентрации кристаллизационного раствора NaOH 10–30%, времени кристаллизации 10–48 ч. Установлено, что оптимальными условиями синтеза однофазного цеолита X со 100%-й степенью кристалличности являются: концентрация NaOH – 10–20%; температура – 90–110°C; время обработки – 24 ч. Показано, что нарушение оптимальных условий синтеза приводит к понижению селективности процесса и образованию других цеолитов (анальцим, шабазит, филлипсит), алюмосиликатов (альбит, анортит, гидросодалит) или же их смесей. Установлено, что при температуре ниже 90°C в продуктах кристаллизации оказались цеолит X и альбит, а выше 110°C – цеолит X, анортит, анальцим, шабазит, филлипсит; при концентрации кристаллизационного раствора ниже 10% получается низкокristаллический цеолит X (степень кристалличности 70%)+альбит, а выше 20% – филлипсит, шабазит, цеолит X, анальцим и гидросодалит; при времени обработки ниже 10 ч кристаллизация не начиналась, а выше 24 ч кристаллизовался анальцим. Процесс «старения» изучали в интервале продолжительности от 1 до 3 суток. Установлено, что увеличение продолжительности «старения» приводит к повышению линейной скорости кристаллизации цеолита X.

Ключевые слова: цеолит, фожазит, цеолит X, обсидиан, гидротермальный синтез, природный минерал Нахчывана.

Введение. Свойства цеолитов, такие как адсорбционная способность, очистка воды, коагуляционная активность, мембранное разделение, антимикробная активность, привели к широкому их применению, что связано с их пористостью и структурным разнообразием.

Цеолит X является одним из практически важных минералов, имеющих широкую область применения, начиная с адсорбента [1, 2] и заканчивая катализатором [3]. Синтез катализаторов на основе фожазитов является одним из основных мировых катализаторных производств. Цеолит X является синтетическим аналогом

природного цеолита типа фожазита ((Ca,Mg,Na₂)₂₉(H₂O)₂₄₀[Al₅₈Si₁₃₄O₃₈₄]) (IZA – Международная цеолитная ассоциация) [4]. Фожазит является редким цеолитом, но его синтетические аналоги X и Y в основном используются в качестве адсорбентов и катализаторов. Синтетические аналоги X и Y отличаются между собой атомным отношением Si/Al. Для цеолита X атомное отношение Si/Al находится в интервале 1–1.5, а для цеолита Y его значение выше. Высокое соотношение Si/Al необходимо для термостабильности цеолитов.

МАМЕДОВА Гюнель Аслан кызы – д.философ.н. по химии, Институт Природных Ресурсов (Нахчыван), e-mail: gunelmamadova@mail.ru

НАСИРЛИ Гюнель Фазиль, Институт Природных Ресурсов (Нахчыван), e-mail: nesirliGUNEL95@gmail.com

АЛИЕВ Тофиг Аббасали – д.х.н., Институт Природных Ресурсов (Нахчыван),

e-mail: tofig_aliyev@yahoo.com

Структура цеолита X состоит из 24 тетраэдрических кубооктаэдрических единиц (содалиновые ячейки), они соединены через шестиугольные призмы (двойные шестигранные кольца), образующие трехмерную пористую структуру [5].

Изучая научную литературу, ввиду широкой области применения цеолита X, можно с уверенностью сказать, что существуют многочисленные исследования его синтеза из различных источников [6], влияния условий синтеза на процесс, областей применения его в качестве адсорбента летучих органических соединений [7]. В работах Важима и др. источником синтеза цеолита X являются промышленные отходы [8], а также этот минерал был получен из базальта [9], путем смешивания растворов алюмината и силиката [10], из летучей золы [11] и т.д.

В настоящее время одним из важных направлений фундаментальных исследований химии цеолитов является разработка научных основ их синтеза и расширение областей их использования, в том числе особенности кристаллизации цеолита X с использованием местного минерального сырья. Проведение исследований в области синтеза цеолитов на природной основе является перспективной и актуальной задачей химии цеолитов. Исследования концентрируют в себе как практическую, так и научную значимость, поскольку, с одной стороны, это способствует применению минерального сырья автономной республики, а с другой – создает научную базу для дальнейших исследований, так как эти результаты могут усовершенствовать выдвижение новых систем в синтезе цеолитов различных структурных типов. Использование природных минералов для синтеза цеолитов снижает производственные затраты, что может способствовать к крупномасштабному промышленному их производству.

В недалекой перспективе усовершенствование методов синтеза цеолитных структур, выдвижение новых систем в синтезе будет способствовать открытию новых путей для создания более дешевых и эффективных катализаторов, адсорбентов.

Учитывая практическую значимость цеолита X, нами была поставлена цель его синтеза на основе минеральных ресурсов Нахчывана при более умеренных условиях, в присутствии меньшего числа химических реагентов, чтобы процесс гидротермальной кристаллизации стал более доступным и экономичным.

Таким образом, данная исследовательская работа посвящена изучению технологии синтеза фазово чистого цеолита X со 100%-й кристалличностью с использованием минеральных ресурсов Нахчывана, исследованию влияния температуры, концентрации термального раствора щелочи, продолжительности процесса и «старения» на скорость и селективность синтеза, а также установлению оптимальных условий получения цеолита.

Экспериментальная часть. Природный минерал – вулканическое стекло обсидиан был взят из вершины Гапыджык Ордубадского района Нахчыванской Автономной Республики.

Гидротермальный синтез проводили в автоклавах типа Мори, изготовленных из нержавеющей стали марки 45MNFТ, объемом 20 см³, при коэффициенте заполнения автоклавов F, равном 0.8. Эксперименты по гидротермальной кристаллизации проводились без создания температурного градиента и без перемешивания реакционной массы. Отношение твердой фазы к жидкой 1:5. Синтез цеолита X проводили в кристаллизационном растворе NaOH.

Эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита X проводили при температуре 90–110°C, концентрации NaOH – 10–20% и времени обработки 24 ч.

Идентификация исходного минерала и синтезированных фаз проводилась методами рентгенофазового, дериватографического, элементного анализов, сканирующей электронной микроскопии. В экспериментах использовали установку рентгеновский анализатор 2D PHASER «Bruker» (CuK_α-излучение, 2θ=20–80°). ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре австрийской фирмы «Nicolette IS-10» в области частот 400–5000 см⁻¹, используя таблетирование с KBr на воздухе при отношении 1 мг цеолита/400 мг KBr с помощью ручного пресса «Spectroscopic Creativity Pike Technologies». Полученный порошок прессовали в таблетки диаметром 1 мм. Термогравиметрический анализ образцов проводился на NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M в области температур 20–1000°C. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) исходных материалов и продуктов реакции проводилась на микроскопе высокого разрешения (увеличение в 30 000 раз) Hitachi 3000 TM. Элементный анализ проводили в аппарате «Launch of Triton XL Ditution Refrigerator» (Oxford Instrument, Великобритания).

Обсуждение результатов. В табл. 1 приведен химический состав вулканического стекла – обсидиана. Рассмотрение приведенных данных элементного анализа свидетельствует о его относительной фазовой чистоте. По данным рентгенофазового анализа исследуемый образец является аморфным материалом.

Т а б л и ц а 1

*Химический состав обсидиана
из вершины Гапыджык Ордубадского района*

Элемент	Массовый, %	Атомный, %	Количество оксидов, %	Формула
Si	41.58	30.75	74.97	SiO ₂
Al	10.52	5.43	12.85	Al ₂ O ₃
Fe (III)	0.61	0.49	0.79	Fe ₂ O ₃
Fe (II)	0.32	0.17	0.42	FeO
Mg	0.49	0.31	0.65	MgO
Ca	0.63	0.43	0.77	CaO
Na	2.17	1.63	3.48	Na ₂ O
K	3.01	2.08	4.96	K ₂ O
S	0.10	0.06	0.17	SO ₃
O	40.57	58.65	0.94	H ₂ O
Итого	100.00	100.00	100.00	

Согласно рентгенографическому анализу, цеолит X кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 25.02 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными [12]. Дифрактограмма, ИК-спектр, термограмма и микрофотография синтезированного цеолита X представлена на рис. 1.

Полосы поглощения в диапазоне частот 400–1200 см⁻¹ соответствуют основным колебаниям алюмокремниевых тетраэдров каркасной структуры цеолитов, то есть к разновидностям связей Si–O–Al, Si–O–Si, Si–O, Si–Al [13, 14]. Как известно, для цеолитов характерны два типа колебаний: 1 тип – колебания, характеризующие первичные структурные единицы – TO₄, где T – катионы Si⁴⁺, Al³⁺; 2 тип – колебания TO₄-тетраэдров по внешним связям [15].

К первому типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные и деформационные колебания T–O связей в областях 1250–950, 720–650, 500–420 см⁻¹. Ко второму типу колебаний относятся антисимметричные, симметричные колебания внешних связей и колебания двойных цепочек в областях 1150–1050, 820–750, 650–500 см⁻¹.

В ИК-спектре полученного цеолита X к разновидностям Si–O–Al, Si–O–Si, Si–O, Si–Al связей относятся полосы 460 см⁻¹, 585 см⁻¹, 770 см⁻¹, 790 см⁻¹, а также 975 см⁻¹. Полосы в диапазоне от 3750 см⁻¹ до 3450 см⁻¹ (в нашем случае это 3450 см⁻¹ и 3470 см⁻¹) относятся к гидроксильным группам Si–OH, Si–OH–Al и –OH. Полосы в диапазоне 600–700 см⁻¹ (в нашем случае 690 см⁻¹) относятся к Si–O–M, где M – это металл, способный к ионному обмену (в нашем случае это Na⁺) (рис. 1, б).

Степень кристалличности полученного цеолита X вычисляли по кривым поглощения ИК-спектров. Для определения степени кристалличности цеолитов измерением интенсивности потока излучения, пропорционального максимальному значению пропускания образца цеолита в области 400–1200 см⁻¹, измеряют интенсивность излучения пропорционального минимальному значению пропускания образца и определяют величину оптической плотности D.

Расчет оптической плотности производится по формуле [16]:

$$D = \lg T_{\max} - \lg T_{\min},$$

где D – величина оптической плотности; T_{max} – процент пропускания в максимуме пропускания аналитической полосы; T_{min} – процент пропускания в минимуме пропускания аналитической полосы.

Рассчитывая несколько значений оптической плотности (D₁, D₂, D₃), затем берем усредненное значение D. Согласно равенству $D = \lg Z$ (где Z – степень кристалличности) вычисляется степень кристаллизации полученного цеолита, то есть степень кристаллизации является антилогарифмой оптической плотности.

Согласно результатам дериватографического анализа (рис. 1, в), кривая дифференциально-термического анализа (ДТА) характеризуется одним эндотермическим и одним экзотермическим эффектами. Эндотермический эффект в области 80–220°C с максимумом 175°C соответствует дегидратации цеолита X, при которой потеря в массе составляет 8%. Экзотермический эффект в температурной области 730–900°C с максимумом 840°C относится к разрушению структуры цеолита X и кристаллизации полевого шпата альбита и кристобалита. Рентгенограмма полученных продуктов альбита и кристобалита представлены на рис. 2.

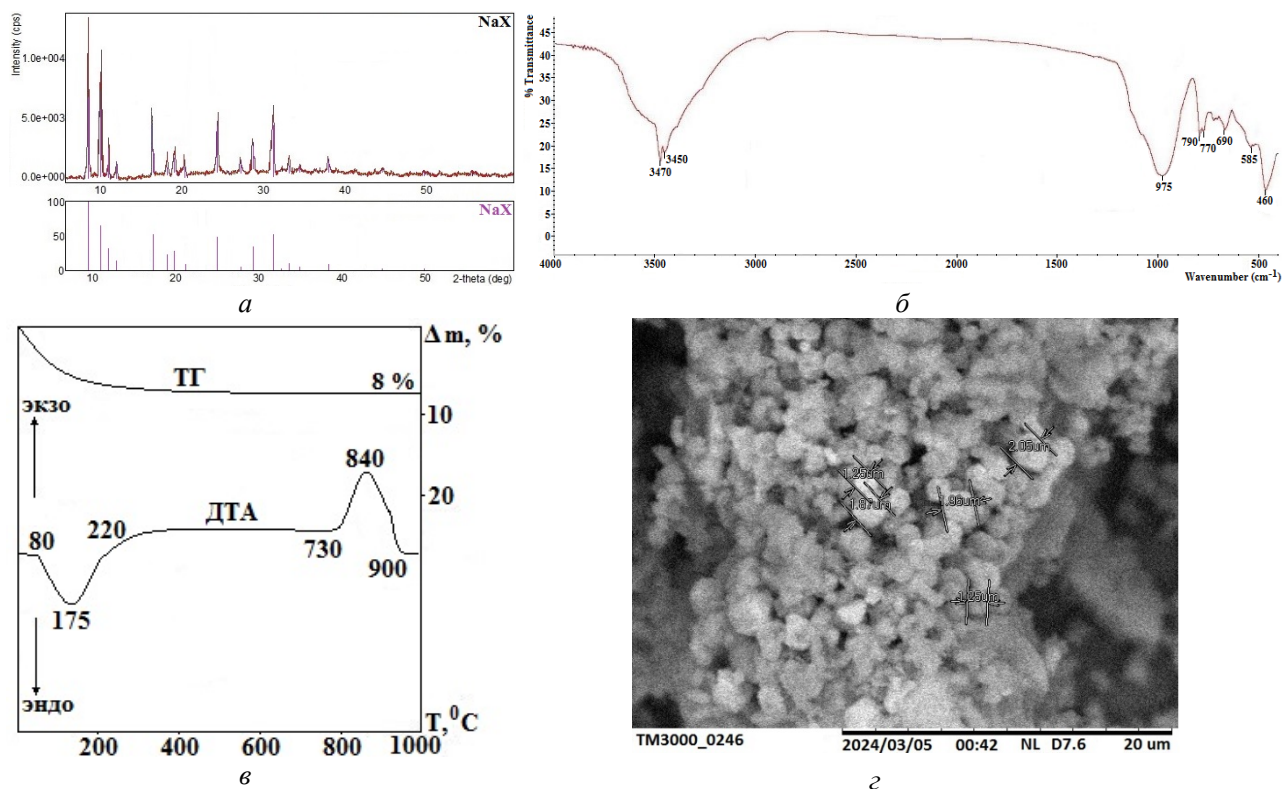


Рис. 1. Дифрактограмма (а), ИК-спектр (б), термограмма (в) и микрофотография (г) полученного цеолита X: ДТА – кривая дифференциально-термического анализа; ТГ – кривая термической гравиметрии; Δm – потеря в массе, в %; T, °C – температура, в градусах Цельсия

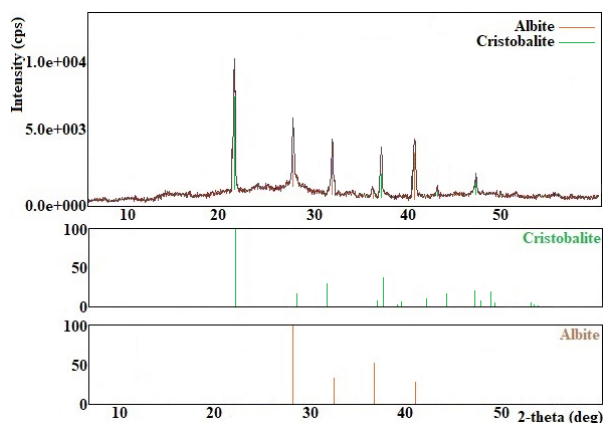


Рис. 2. Дифрактограмма продукта реакции после 840°C

Как видно из микрофотографии полученного продукта (рис. 1, г), он представлен граненной морфологией почти одинаковых размеров.

Как упоминалось выше, эксперименты по гидротермальному синтезу цеолита X проводили в течение 10–48 ч, при температуре 80–200°C и концентрации кристаллизационного раствора NaOH 10–30%.

Полученные результаты позволяют утверждать, что получение фазово чистого продукта с высокой степенью кристалличности осуществляется в температурном интервале 90–110°C, при концентрации кристаллизационного раствора NaOH 10–20% и времени обработки 24 ч.

Было изучено влияние температуры, концентрации кристаллизационного раствора, времени обработки и стадии «старения» на процесс кристаллизации цеолита X.

Дифрактограммы продуктов при различных условиях представлены на рис. 3.

Как представлено выше, температурной областью кристаллизации чистого цеолита X со 100% степенью кристалличности является интервал 90–110°C. При температуре ниже 90°C (в пределах 80–90°C) в продуктах кристаллизации оказались цеолит X, альбит (рис. 3, а). При температуре выше 110°C (110–150°C) кристаллизуется цеолит X+анортит+анальцим (рис. 3, б). А в диапазоне температур 150–200°C в продуктах кристаллизации присутствовали шабазит+филлипсит (рис. 3, в).

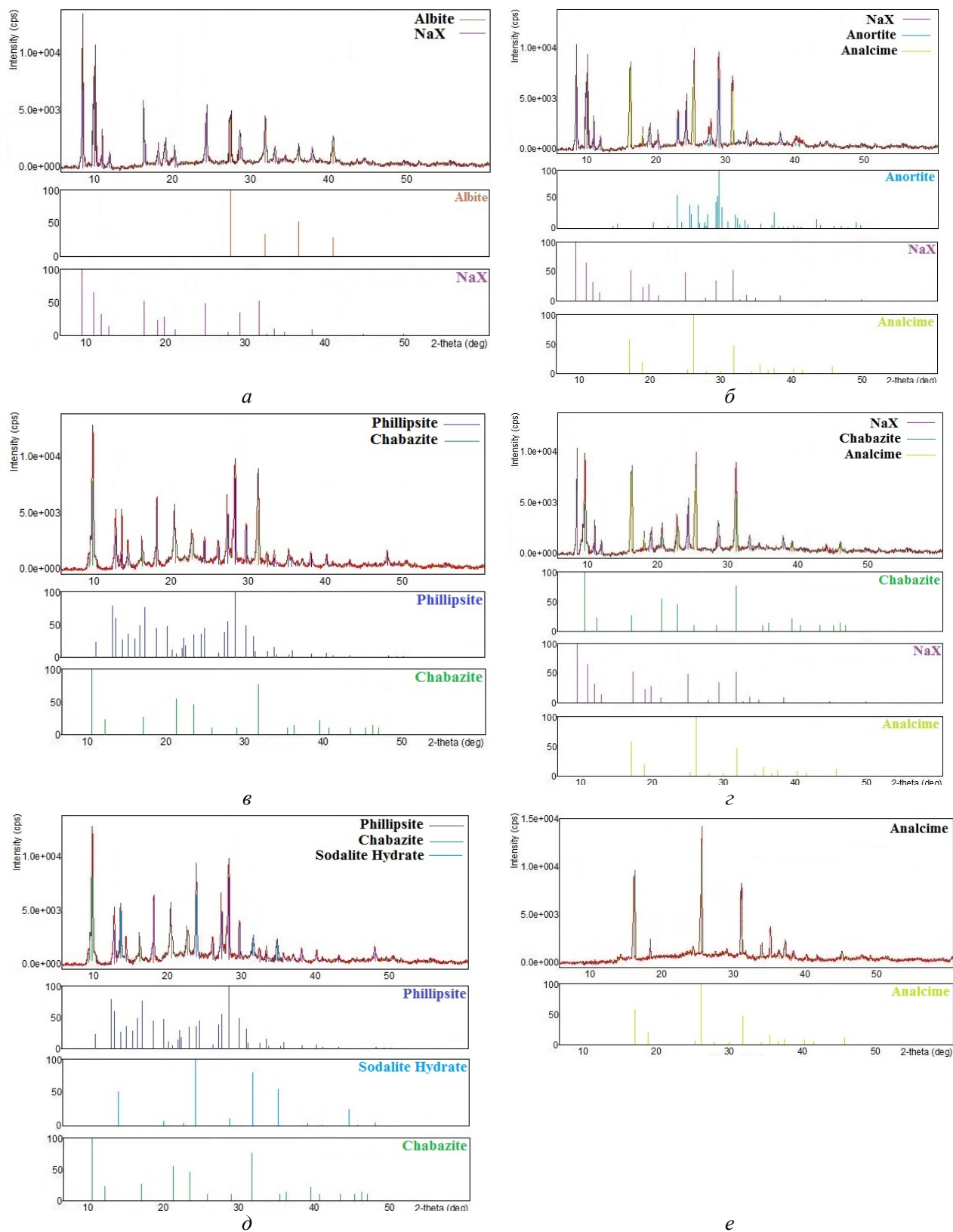


Рис. 3. Дифрактограмма продуктов: *a* – цеолит X+альбит (при температуре ниже 90°C, концентрация NaOH ниже 10%); *б* – цеолит X+анортит+анальцим (при температуре 110–150°C); *в* – шабазит+филлипсит (при температуре 150–200°C); *г* – цеолит X+анальцим+шабазит (при концентрации NaOH 20–25%); *д* – филлипсит+шабазит+гидросодалит (при концентрации NaOH 25–30%); *е* – анальцим (при времени кристаллизации выше 24 ч)

Как было отмечено, оптимальной областью кристаллизации чистого цеолита X является щелочность среды 10–20% NaOH. При концентрации кристаллизационного раствора NaOH ниже 10% (точнее в пределах 5–10%) в продуктах кристаллизации присутствовали низкокristаллический цеолит X (степень кристалличности 70%) и альбит. Повышение щелочности выше 20% (до 30%) способствует получению смеси филлипсита, шабазита, цеолита X, анальцима и гидросодалита. Точнее сказать, в интервале щелочности 20–25% в продуктах кристаллизации присутствовали цеолит X+анальцим+шабазит (рис. 3, з), а в пределах 25–30% – филлипсит+шабазит+гидросодалит (рис. 3, д).

Согласно представленным выше данным, областью кристаллизации цеолита X со 100% степенью кристалличности является время обработки 24 часа. Процесс кристаллизации изучался в интервале времени 10–48 ч. При времени обработки ниже 10 ч (то есть в диапазоне 5–10 ч), согласно рентгенофазовому анализу процесс кристаллизации не начинался. Поднятие времени обработки выше 24 часов (до 48 ч) способствует кристаллизации анальцима (рис. 3, е).

Процесс «старения» изучали в течение 1–3 сут при комнатной температуре. Установлено, что чем больше продолжительность процесса «старения», тем выше линейная скорость кристаллизации цеолита X. Повышение скорости всего процесса кристаллизации и сокращение индукционного периода свидетельствуют об образовании центров кристаллизации уже на стадии «старения». На рис. 4 представлено влияние процесса «старения» на кинетику кристаллизации цеолита X при 105°C.

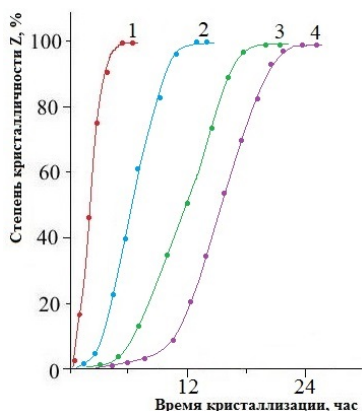


Рис. 4. Влияние продолжительности стадии «старения» на кинетику кристаллизации цеолита X при 105°C: 1 – 3 сут, 2 – 2 сут, 3 – 1 сут, 4 – без стадии «старения»

Анализ кривых на рис. 4 показывает, что использование стадии «старения» позволяет сократить индукционный период и продолжительность кристаллизации в целом. После более продолжительного старения 100% кристалличность цеолита достигается быстрее, чем после краткосрочного. Так, если 3-суточное «старение» позволяет получить фазово чистый цеолит X со 100%-ной кристалличностью в течение 5 ч, то сокращение продолжительности этой стадии до 2 или 1 сут приводит к увеличению продолжительности кристаллизации цеолита до 11 и 15 ч соответственно. При полном отсутствии стадии «старения» 100%-я кристалличность цеолита достигается только в течение 24 ч.

Вывод. Впервые на основе природного вулканического стекла обсидиана из вершины Гапыджык Ордубадского района Нахчыванской Автономной Республики был синтезирован практически важный цеолит типа фожазита – X.

Изучено влияние температуры, концентрации кристаллизационного раствора, времени обработки и стадии «старения» на процесс кристаллизации.

Установлено, что, областью кристаллизации фазово чистого цеолита X со 100% степенью кристалличности являются температура 90–110°C, концентрация кристаллизационного раствора NaOH 10–20%, время обработки 24 ч.

Установлено, что согласно полученным данным рентгенофазового анализа, при температуре ниже 90°C в продуктах кристаллизации оказались цеолит X и альбит, а выше 110°C помимо кристаллизации цеолита X присутствовали примеси анортита, анальцима, шабазита, филлипсита.

Показано, что использование более разбавленных кристаллизационных растворов NaOH (ниже 10%) приводит к снижению селективности процесса, и продукт кристаллизации помимо низкокristаллического цеолита X (степень кристалличности 70%) содержит примесь альбита. При использовании более концентрированного раствора щелочи (выше 20%) в продукте кристаллизации кроме цеолита X присутствовала смесь филлипсита, шабазита, анальцима и гидросодалита.

При времени обработки ниже 10 ч кристаллизация не начиналась, а выше 24 ч кристаллизовался анальцим.

Процесс «старения» изучался в течение 1–3 сут. Установлено, что чем больше продолжительность процесса «старения», тем выше линейная скорость кристаллизации цеолита X.

Литература

1. Wang Y., Wang H. Progress in the application of X zeolite in adsorption // *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2019. V. 21. № 1. P. 1–6.
2. Ismael S.I. Synthesis and characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn (II) // *Chinese journal of geochemistry*. 2010. V. 29. № 2. P. 130–136.
3. Московская И.Ф., Романовский Б.В. Молекулярно-ситовой катализ: пионерские работы химиков МГУ // *Журнал физической химии*. 2019. Т. 93. № 10. С. 1455–1460.
4. <https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=FAU>
5. Jule A., Drobek M. Zeolite X: Type // *Encyclopedia of membranes*. 2014. P. 1–2.
6. Ozdemir O.D., Piskin S. Zeolite X synthesis with different sources // *Materials Science*. 2013. P. 181–193.
7. Zhu T., Zhang X., Han Y., Liu T., Wang B., Zhang Z. Preparation of zeolite X by the aluminum residue from coal fly ash for the adsorption of volatile organic compounds // *Frontiers in chemistry*. 2019. V. 7. P. 341–351.
8. Wajima T., Hirai T., Yoshizuka K., Ikegami Y. Synthesis of zeolite X from waste sandstone cake using alkali fusion method // *Journal of the Japan institute of metals*. 2008. V. 49. № 3. P. 612–618.
9. Guojun K., Haichen Sh., Pengfei Y. Synthesis of X-zeolite from waste basalt powder and its influencing factors and synthesis mechanism // *Materials*. 2019. V. 12. № 23. P. 3895–3903.
10. Seyed K.M., Sadighi S., Abbasi A. Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials // *Bulletin of chemical reaction engineering and catalysis*. 2013. V. 8. № 1. P. 54–60.
11. Gjyli S., Korpa A., Teneqja V., Siliqi D., Belviso C. Siliceous fly ash utilization conditions for zeolite synthesis // *Environmental sciences proceeding*. 2021. V. 6. P. 24–31.
12. Treacy M., Higgins J. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. N.Y., 2001. 4th ed. P. 148–155.
13. Kwakye-Awuah B., Von-Kiti E., Nkrumah I., Erdooykyre R., Radecka I., Williams C. Parametric, equilibrium and kinetic study of the removal of salt ions from Ghanaian seawater by adsorption onto zeolite X // *Desalination and water treatment*. 2016. P. 1–10.
14. Byrappa K. Characterization of zeolites by infrared spectroscopy // *Asian journal of chemistry*. 2007. V. 19. № 6. P. 4933–4935.
15. Krol M., Mozgawa W., Jastrzbski W., Barezzyk K. Application of IR spectra in the studies of zeolites from D4R and D6R structural groups // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. V. 156. P. 181–188.
16. Rayalu S., Udhoji J., Meshram S., Naidu R., Devotta S. Estimation of crystallinity in flyash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy // *Current Science*. 2005. V. 89. № 12. P. 2147–2151.

**SYNTHESIS OF X ZEOLITE BASED ON NATURAL MINERAL OF NAKHCHIVAN:
THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON THE CRYSTALLIZATION PROCESS**

© G.A. Mamedova, G.F. Nasirli, T.A. Aliyev

Institute of Natural Resources (Nakhchivan),
35, prospect Heydara Aliyeva, 7000, Nakhchivan, AZ

For the first were synthesized of practically important zeolite of X on the basis of natural mineral of Nakhchivan obsidiane volcanic glass. A sample of natural volcanic glass was taken from the peak of Gapydzhik of Ordubad district. The hydrothermal synthesis has been carried out in Morey type autoclaves made up of 45MNFT stainless steel with a volume of 20 cm³, and with the filling coefficient of F = 0.8. The hydrothermal crystallization experiments have been carried out generating a temperature gradient $\Delta T = 0$ and without stirring of the reaction mass. Solid phase to liquid phase relation is 1:5. The hydrothermal synthesis was studied at a temperature of 80–200°C, a concentration of a crystallization solution of NaOH of 10–30% and a crystallization time of 10–48 hours. It is shown that the region of existence of zeolite of X with 100% crystallinity and phase purity is as follows: NaOH concentration – 15–20%; temperature – 90–110°C; processing time – 24 hours. The effect of temperature, concentration of crystallization solution, process time on crystallization was studied. It was found, that at temperatures below 90°C zeolite X+albite appeared in crystallization products, and above 110°C – zeolite X+anortite+analcime+chabazite+phillipsite; when the concentration of the crystallization solution is below 10%, low crystalline zeolite X (with 70% crystallinity)+albite, and above 20% – phillipsite+chabazite+zeolite X+analcime+hydrosodalite crystallizes; processing time below 10 hours crystallization process does not start and above 24 hours – analcime. The process of aging was studied in the duration interval from 1 to 3 days. It has been determined that an increase in the aging duration leads to an increase in the linear rate of crystallization of the X zeolite. The initial sample and the product obtained were studied by X-ray diffraction (2D PHASER «Bruker» (CuK α , 2 θ = 20–80°)), IR-spectroscopy («Nicolette IS-10»), thermogravimetric (NETZSCH STA 449F3 STA449F3A-0757-M), elemental («Launch of Triton XL Ditution Refrigerator», Oxford Instrument) method of analysis and scanning electron microscopy (Hitachi TM-3000).

Keywords: zeolite, faujasite, zeolite of X, obsidian, hydrothermal synthesis, natural mineral of Nakhchivan.