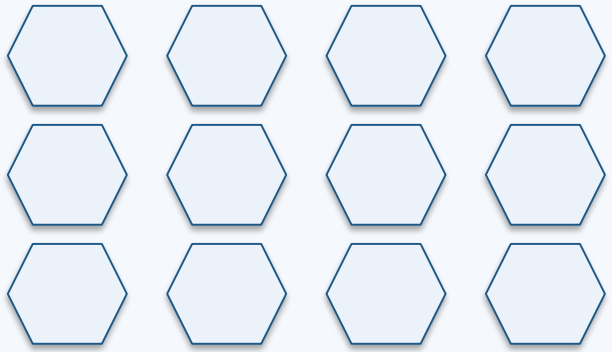
Д11. Цеолиттер мен мезокеуекті материалдар адсорбент ретінде

Академиялық дәріс • Құрылым – қасиет – қолданылу



Теориялық негіздер • Синтез • Адсорбциялық селективтілік • Сипаттау әдістері

Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

Мақсаты

Цеолиттер мен реттелген мезокеуекті адсорбенттердің құрылысы, синтезі және молекулаларды таңдамалы сіңіру заңдылықтарын түсіндіру.

1. Құрылым

Кеуек өлшемі, қаңқа топологиясы, Si/Al қатынасы

2. Синтез

Гидротермиялық және темплаттық әдістер

3. Адсорбция

Молекулалық елеу, беттік өзара әсерлесу

4. Талдау

XRD, N_2/Ar адсорбциясы, SEM/TEM

5. Қолданылу

Газдарды бөлу, су тазарту, катализ

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

Дәрістің мазмұны

- Кеуекті материалдардың IUPAC жіктелуі және цеолиттердің орны
- Цеолиттердің кристалдық торы, құрылым типтері және адсорбциялық селективтілігі
- MCM-41, MCM-48 және SBA-15 материалдарының мезоқұрылымы
- Синтез, функционалдандыру және құрылымды сипаттау тәсілдері
- Газдық және сұйық фазадағы адсорбция; өндірістік қолдану

Кеуектердің IUPAC жіктелуі

Микрокеуек

d < 2 нм

Цеолиттің типтік кеуектері

Мезокеуек

2 < d < 50 нм

MCM-41, SBA-15 арналары

Макрокеуек

d > 50 нм

Масса тасымалына көмектеседі

Маңызды: кеуек диаметрі молекулаға қолжетімді терезе өлшеміне әрқашан тең емес. Кристалдық қуыстар мен оларға өтетін арналарды ажырату қажет.

Thommes et al., Pure Appl. Chem. 2015, DOI:10.1515/pac-2014-1117

Цеолит дегеніміз не?

- Цеолиттер – реттелген микрокеуекті, көбіне алюмосиликатты кристалдық материалдар.
- Қаңқаны бұрыштары арқылы байланысқан TO_4 тетраэдрлері құрайды; T = Si, Al және кейбір басқа элементтер.
- AlO_4^- бірлігі туғызатын теріс заряд катиондармен (Na^+, K^+, Ca^{2+}, H^+ т.б.) теңгеріледі.
- Кеуек «терезелерінің» өлшемі мен ішкі заряд ортасы молекулалық селективтілікті анықтайды.

Цеолит қаңқасының химиялық сипаттамасы

Жалпыланған құрам

$M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\cdot wH_2O$

M – заряд теңгеруші катион; n – заряд саны.

Si/Al қатынасы

Катионалмасу қабілетіне, гидрофильділікке және термиялық/химиялық тұрақтылыққа әсер етеді.

Қаңқаның жалпы заряды: –x (x AlO_4^- бірлігі)

Катиондардың нақты саны зарядтық баланс бойынша анықталады.

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

LTA, FAU және MFI: құрылым типтері

LTA (цеолит A)

8 мүшелі сақиналы терезелер; шағын молекулалар мен су үшін селективті адсорбция.

FAU (X, Y)

12 мүшелі сақиналар арқылы үлкен қуыстарға өту; газ тазарту және ионалмасу.

MFI (ZSM-5)

10 мүшелі сақиналы өзара жалғасқан арналар; пішіндік селективтілік.

Framework Type Code (FTC) – қаңқа топологиясын сипаттайтын стандартты код. «X», «Y», «ZSM-5» – материал нұсқаларының атаулары.

IZA Structure Commission, Atlas of Zeolite Framework Types

Молекулалық елеу және селективтілік

- Өлшемдік елеу: кеуек терезесінен өте алмайтын молекулаға қолжетімділік шектеледі.
- Тепе-теңдік селективтілігі: беттік полярлық пен адсорбат–қаңқа әсерлесу энергиясына тәуелді.
- Кинетикалық селективтілік: әртүрлі молекулалардың диффузия жылдамдықтары әркелкі.
- Су буы, катион түрі және температура селективтілікті өзгерте алады.

Газ қоспасын адсорбциялық бөлу

Мысал: қысым ауытқулы адсорбция (PSA)

Қысым жоғарылағанда таңдалған компонент қатты фазада жиналады; қысымды төмендету десорбцияны жеңілдетеді.

Таңдау критерийлері

Қоспа құрамы • су буы • селективтілік • сыйымдылық • цикл жылдамдығы • регенерация энергиясы

$$\alpha A/B = (qA/qB) / (pA/pB)$$

Бинарлы газ қоспасындағы тепе-теңдік селективтілігінің анықтамалық өрнегі; шарттары көрсетілуі керек.

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

Мезокеуекті материалдардың пайда болуы

- 1992 ж. Mobil зерттеушілері реттелген M41S мезокеуекті материалдар тобын сипаттады.
- MCM-41 – алтыбұрышты реттелген бірөлшемді арналар; MCM-48 – үшөлшемді кубтық жүйе.
- 1998 ж. SBA-15 триблок-сополимер темплаты арқылы синтезделді.

- Мезокеуектер ірі молекулалардың қолжетімділігін арттырса да, беттік химияны және кеуек қабырғаларын ескеру қажет.

Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

MCM-41, MCM-48 және SBA-15 салыстыруы

MCM-41

2D гексагонал, параллель цилиндрлік арналар; типтік құрылымдық модель.

MCM-48

3D кубтық реттелген арналар; бірнеше бағытта тасымал мүмкіндігі.

SBA-15

P123 сополимері негізінде жиі алынатын гексагонал реттелген мезокеуектер; салыстырмалы қалың қабырғалар.

Нақты кеуек диаметрі, көлемі және BET ауданы синтез шарттары мен өңдеуге байланысты; олар бір тұрақты санмен сипатталмайды.

Kresge et al., Nature 1992; Zhao et al., Science 1998

Темплаттық синтездің физика-химиялық негізі

- Беттік-активті заттар немесе блок-сополимерлер ерітіндіде ұйымдасқан мицеллалық құрылымдар түзеді.
- Силикат прекурсоры гидролизденіп, конденсация арқылы бейорганикалық қаңқа қалыптастырады.
- Органикалық темплатты экстракциялау не күйдіру арналарды босатады.

- pH, темплат концентрациясы, еріткіш, температура және қартаю уақыты құрылымды басқарады.

MCM-41 синтезінің принциптік сұлбасы

1

ЦТАБ сияқты катиондық темплаттың ұйымдасуы

2

Силикаттың гидролизі және конденсациясы

3

Қартаю, сүзу және кептіру

4

Темплатты жою → ашық мезокеуектер

Бұл сұлба — жалпы синтез логикасы; нақты реагенттер, концентрациялар және температуралар таңдалған протоколмен беріледі.

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

SBA-15: P123 темплаты және құрылым қалыптасуы

Синтез ерекшелігі

PEO–PPO–PEO (P123) триблок-сополимері – құрылым түзуші агент. Әдетте қышқыл ортада силикаттың жинақталуы жүреді.

Нәтижелік қасиеттер

Реттелген гексагонал мезокеуектер; қабырға қалыңдығын және диаметрін синтез шарттарымен басқару мүмкіндігі.

Бастапқы мақалада 4,6–30 нм шамасындағы кеуек өлшемдері келтірілген; бұл барлық SBA-15 үлгілеріне әмбебап диапазон емес.

Zhao et al., Science 1998, DOI:10.1126/science.279.5350.548

Беттік функционалдандыру

- –Si–OH силанол топтары модификацияға арналған реакциялық орталықтар болып табылады.
- Амино-, тиол-, карбоксил- және басқа топтарды енгізу адсорбатпен селективті әсерлесуді өзгерте алады.
- Металл иондарының байланысуына pH, беттік заряд, кешен түзілуі және иондық күш әсер етеді.
- Функционалдандыру кеуекке қолжетімділікті азайтуы мүмкін: BET ауданы мен кеуек көлемін қайта өлшеу маңызды.

Цеолит және мезокеуекті SiO_2: салыстырмалы талдау

Критерий	Цеолит	Мезокеуекті кремнезем
Құрылым	Кристалдық микроарналар	Көбіне аморфты қабырға, реттелген мезоарна
Кеуек өлшемі	Әдетте < 2 нм	2–50 нм
Таңдамалылық	Молекулалық елеу, катиондар	Беттік функционалдандыру, диффузия
Модификация	Катион алмасу, қаңқа құрамы	Силанол химиясы
Шектеулер	Ірі молекулаға қолжетімділік	Кей үлгіде су/бу тұрақтылығы

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

Адсорбция изотермалары: қандай ерекшелік күтіледі?

Цеолиттердің микрокеуекті сипаты

I(a)/I(b) типтеріне ұқсас изотермалар: төмен салыстырмалы қысымда микрокеуектердің толуы.

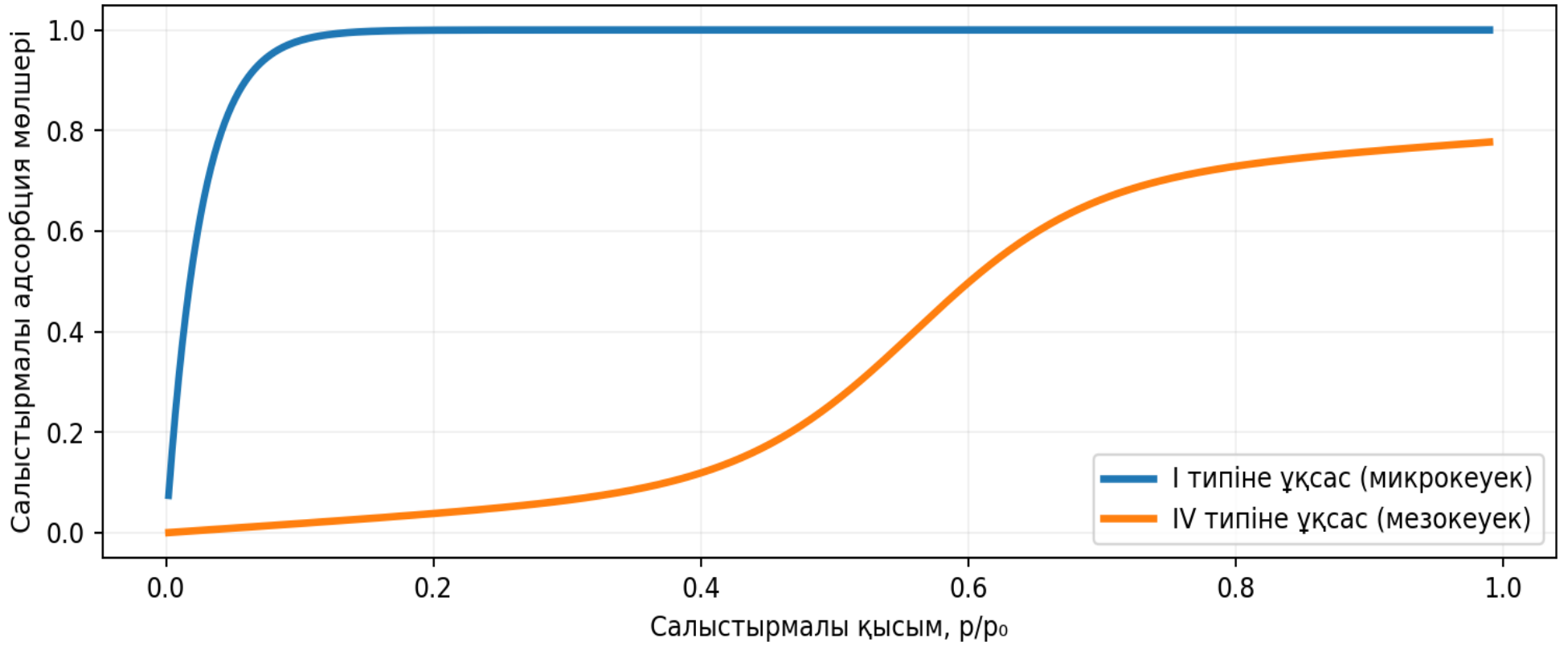
Мезокеуекті материалдар

IV(a) типіне ұқсас изотерма: мезокеуектердегі капиллярлық конденсация; кей жүйеде гистерезис байқалады.

Нақты түрі кеуек өлшеміне, пішініне, температураға және таңдалған адсорбтивке тәуелді; барлық мезокеуекті материалда гистерезис міндетті емес.

Thommes et al., 2015 (IUPAC)

Сызбалық изотермалар (оқу иллюстрациясы)



Екі модельдік қисық тек құрылымдық айырманы түсіндіреді; көрсетілген шектер нақты үлгі өлшемі емес.

Сызбалық график: эксперименттік дерек емес; Thommes et al., 2015

Беттік аудан және кеуек таралуын өлшеу

- N_2 (77 K) және Ar (87 K) физикалық адсорбциясы – беттік аудан мен кеуек көлемін бағалаудың негізгі әдістері.
- BET тәсілі – қолданылатын диапазон дұрыс таңдалса, арнайы беттік ауданды есептеуге мүмкіндік береді.
- NLDFT/QSDFT тәсілдері – тиісті геометрия мен беттік модель бойынша кеуек өлшемдерінің таралуын есептейді.
- Рентгендік дифракция реттелген құрылымды, SEM/TEM – морфология мен арналардың орналасуын сипаттайды.

Thommes et al., 2015 (IUPAC)

BET теңдеуі және өлшеу шектеулері

BET моделі

$$p / [n(p_0 - p)] = 1/(n_m C) + [(C - 1)/(n_m C)] \cdot (p/p_0)$$

n_m – моноқабат сыйымдылығы, C – BET константасы; $S = n_m N_a \sigma / m$ (тиісті бірліктерде).

Ескерту: микрокеуекті цеолиттерде BET ауданы барлық жағдайда тікелей геометриялық бет ауданына тең емес. Сызықтық диапазонды және Rouquerol критерийлерін тексеру қажет.

Thommes et al., 2015, DOI:10.1515/pac-2014-1117

Рентгенқұрылымдық талдау және микроскопия

- XRD: цеолиттің кристалдық фазасын және SBA-15/MCM-41 мезоқұрылымының периодтылығын бағалау.
- Төмен бұрыштағы XRD/SAXS: мезокеуек арналарының ұзақ қашықтықтағы реттелуін зерттеу.
- SEM: бөлшек морфологиясы, түйіршік өлшемі және агрегациясы.

- TEM: арналар геометриясын визуализациялау (үлгі дайындау мен проекция әсерін ескере отырып).

Адсорбцияға әсер ететін негізгі факторлар

- Кеуек терезесінің өлшемі, диффузиялық жол және байланысқан арналардың топологиясы.
- Si/Al қатынасы, қаңқа катиондары және силанол/функционалдық топтар.
- Адсорбат молекуласының өлшемі, полярлығы, гидратациясы және концентрациясы.
- Температура, pH, ерітінді иондық күші, су буы және регенерация шарттары.

Сұйық фазадағы адсорбция: есептеу үлгісі

Массалық баланс

$$q_e = (C_0 - C_e)\cdot V / m$$

Оқу мысалы

C_0 = 100 мг/л; C_e = 20 мг/л; V = 0,100 л; m = 0,200 г

$q_e = (100 - 20)\cdot 0{,}100 / 0{,}200 = 40$ мг/г

Мәндер оқу мақсатындағы шартты деректер; нақты өлшеу нәтижелері емес.

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

Қолданылуы: газдар мен сұйықтықтарды тазарту

- Цеолиттер: ауаны және газдарды кептіру, белгілі компоненттерді селективті ұстау, газ қоспаларын бөлу.
- Катионалмасушы цеолиттер: кейбір судағы иондарды бөліп алу және су жұмсарту.

- Аминмен функционалданған мезокеуекті SiO_2: CO_2 және кейбір қышқыл газдар адсорбциясы бағытындағы зерттеулер.
- Тиол/амин топтары бар мезокеуекті материалдар: ауыр металл иондарын байланыстыру бағытындағы зерттеулер.

Шектеулер және регенерация

- Цеолиттер: ірі молекулалар үшін диффузиялық тосқауыл, су буымен бәсекелес адсорбция.
- Мезокеуекті кремнезем: pH пен гидротермиялық ортада құрылым тұрақтылығын міндетті тексеру.
- Регенерация: қыздыру, қысымды төмендету, элюентпен шаю немесе химиялық өңдеу – материалға қарай.
- Бағалау көрсеткіштері: қайта пайдаланудан кейінгі q_e, селективтілік, құрылымның сақталуы және ерітіндіге компоненттердің шайылуы.

Материал таңдаудың тәжірибелік алгоритмі

1

Адсорбат өлшемі мен химиялық қасиеті

2

Кеуек өлшемі және тасымал жылдамдығы

3

Беттік химия, катион немесе функционалдық топ

4

Изотерма, кинетика және селективтілік

5

Регенерация, тұрақтылық және құн

Бір ғана BET ауданы бойынша адсорбентті «ең тиімді» деп таңдау ғылыми тұрғыдан жеткіліксіз.

Thommes et al., 2015; Kresge et al., 1992; Zhao et al., 1998

Қорытынды: негізгі тұжырымдар

- Цеолиттердің кристалдық микрокеуекті торы молекулалық елеу мен селективті адсорбцияға жағдай жасайды.
- MCM-41, MCM-48 және SBA-15 мезокеуектері ірілеу молекулалардың қолжетімділігін кеңейтеді.
- Құрылым, беттік химия және диффузия адсорбциялық сыйымдылықпен бірлесіп қарастырылуы қажет.
- XRD, газ адсорбциясы және микроскопия – бірін-бірі толықтыратын талдау әдістері.

- Нақты қолдану кезінде тұрақтылық, циклдік регенерация және селективтілік анықталуы тиіс.

Бақылау сұрақтары

- Цеолиттің микрокеуекті құрылысы молекулалық елеуге қалай әсер етеді?
- LTA, FAU және MFI қаңқаларының принциптік айырмашылықтары қандай?
- MCM-41 мен SBA-15 синтезінде темплат қандай қызмет атқарады?
- BET және NLDFT нәтижелерін қолданғанда қандай шектеулерді ескеру қажет?
- Қандай жағдайда мезокеуекті материал цеолитке қарағанда тиімді болуы мүмкін?

Әдебиеттер және ғылыми дереккөздер

1. Kresge C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. Nature 359, 710–712 (1992). DOI: 10.1038/359710a0.

2. Zhao D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science 279, 548–552 (1998). DOI: 10.1126/science.279.5350.548.

3. Kresge C. T., Roth W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. Chem. Soc. Rev. 42, 3663–3670 (2013). DOI: 10.1039/C3CS60016E.

4. Thommes M. et al. Physisorption of gases ... (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 87, 1051–1069 (2015). DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

5. Zhao D. et al. Nonionic triblock and star diblock copolymer syntheses ... J. Am. Chem. Soc. 120, 6024–6036 (1998). DOI: 10.1021/ja974025i.

6. International Zeolite Association (IZA). Atlas of Zeolite Framework Types. https://www.iza-structure.org/