**Дәріс 11.**

**Цеолиттер мен мезокеуекті материалдар адсорбент ретінде**

**Дәрістің жоспары:**

1 Цеолиттердің құрылысы, құрамы және кеуектілік ерекшеліктері
2 Цеолиттердің адсорбциялық қасиеттері және молекулалық елеу әсері
3 Мезокеуекті материалдардың жіктелуі, синтезі және құрылымы
4 Адсорбция механизмдері және негізгі изотермалар
5 Цеолиттер мен мезокеуекті адсорбенттердің практикалық қолданылуы

Адсорбциялық материалдар газдар мен сұйықтар құрамындағы молекулаларды, иондарды немесе олардың ассоциацияларын қатты дене бетінде жинақтауға қабілетті материалдар болып табылады. Адсорбенттің тиімділігі оның меншікті бетінің шамасына, кеуектерінің өлшемі мен геометриясына, беткі функционалдық топтарына және адсорбцияланатын компонентпен әрекеттесу табиғатына тәуелді. Кеуекті материалдардың ішінде цеолиттер мен реттелген мезокеуекті материалдар ерекше орын алады, өйткені олардың кеуек өлшемін, бет химиясын және селективтілігін мақсатты түрде өзгертуге болады.

IUPAC жіктелуі бойынша диаметрі 2 нм-ден кіші кеуектер микрокеуектерге, 2–50 нм аралығындағы кеуектер мезокеуектерге, ал 50 нм-ден үлкен кеуектер макрокеуектерге жатады. Цеолиттер негізінен микрокеуекті кристалдық алюмосиликаттар болса, MCM-41, MCM-48, SBA-15 тәрізді материалдар реттелген мезокеуекті жүйелерге жатады. Кеуек өлшеміндегі осы айырмашылық адсорбция кинетикасына, молекулалардың кеуекке ену мүмкіндігіне және сорбциялық сыйымдылыққа тікелей әсер етеді.

**Цеолиттердің құрылысы және құрамы**

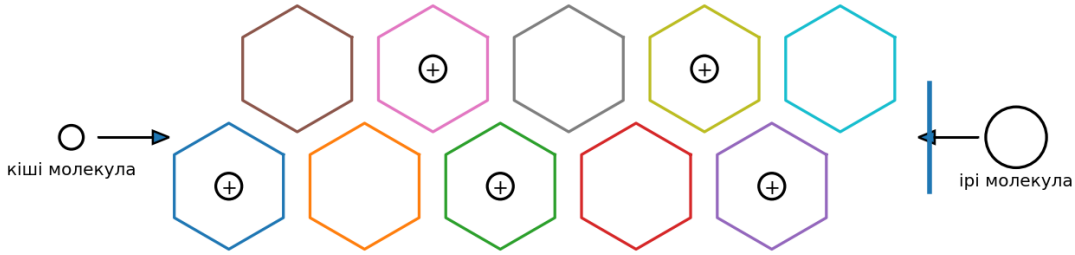
Цеолиттер — кеңістіктік қаңқасы SiO4 және AlO4 тетраэдрлерінің ортақ оттек атомдары арқылы байланысуынан түзілетін кристалдық гидратталған алюмосиликаттар. Кремний атомының бір бөлігінің алюминиймен изоморфты алмасуы қаңқада теріс заряд туғызады. Бұл заряд кеуектер мен каналдарда орналасқан алмасуға қабілетті Na+, K+, Ca2+, Mg2+ және басқа катиондармен теңгеріледі. Сондықтан цеолиттер бір мезгілде молекулалық елеу, ионалмасу және адсорбциялық қасиет көрсетеді.

$$Mx/n[(AlO2)x(SiO2)y] \cdot wH2O$$

мұндағы M — зарядты теңгеретін катион; n — катионның валенттілігі; x және y — қаңқадағы алюминий мен кремний атомдарының салыстырмалы саны; w — кристалдық судың мөлшері. Si/Al қатынасы артқан сайын қаңқаның гидрофобтылығы мен қышқылдық қасиеттері өзгеруі мүмкін, ал алюминий үлесі жоғары цеолиттер әдетте ион алмасуға және полярлы молекулаларды адсорбциялауға бейімдірек болады.

Табиғи цеолиттерге клиноптилолит, морденит, шабазит және филлипсит жатады. Өнеркәсіпте синтетикалық A, X, Y типті цеолиттер, ZSM-5 және басқа құрылымдар кең қолданылады. Әрбір құрылымда кеуек терезесінің өлшемі мен каналдардың бағыты әртүрлі болады. Мысалы, A типті цеолиттер су мен кіші

молекулаларды бөлуге қолайлы, ал ZSM-5 құрылымының тар каналдары органикалық молекулаларды пішін-селективті адсорбциялау мен катализде маңызды.




*Сурет 11.1 – Цеолит қаңқасының шартты көрінісі және молекулалық елеу принципі*

**Цеолиттердің адсорбциялық қасиеттері**

Цеолиттердің адсорбциялық қасиеттері ең алдымен біркелкі микрокеуектер жүйесімен және қаңқадағы электр өрісімен анықталады. Кеуек терезесінен өлшемі кіші молекулалар ішкі бетке өте алады, ал ірі молекулалар кеуекке енбейді. Бұл құбылыс молекулалық елеу әсері деп аталады. Осы принцип газ қоспаларын бөлу, ауаны кептіру, көмірсутектерді фракциялау және әртүрлі еріткіштерді тазалау кезінде пайдаланылады.

Полярлы молекулалар, әсіресе су, цеолиттің алмасушы катиондары мен қаңқа зарядтары маңында күшті адсорбцияланады. Белсендіру кезінде цеолит құрамындағы су қыздыру немесе вакуум әсерімен жойылады да, кеуектер босап, кейін басқа молекулаларды қайта адсорбциялауға қабілетті күйге өтеді. Бұл қасиет цеолиттерді регенерацияланатын кептіргіштер ретінде қолдануға мүмкіндік береді.

Ионалмасу қасиеті де адсорбциялық процестермен тығыз байланысты. Ерітіндідегі $NH_4^+$, $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$ тәрізді иондар цеолиттің алмасушы катиондарымен орын алмастыра алады. Ион алмасудың тиімділігі катион зарядына, гидратталған ионның өлшеміне, ерітінді pH-на, бәсекелес иондардың болуына және цеолиттің Si/Al қатынасына тәуелді.

**Кеуекті материалдардың өлшемдік жіктелуі**

| Кеуек түрі | Кеуек диаметрі | Негізгі мысалдар |
|---|---|---|
| Микрокеуекті | < 2 нм | Цеолиттер, активтелген көмірдің ұсақ кеуектері |
| Мезокеуекті | 2–50 нм | MCM-41, MCM-48, SBA-15 |
| Макрокеуекті | > 50 нм | Кеуекті керамика, кейбір тасымалдағыштар |

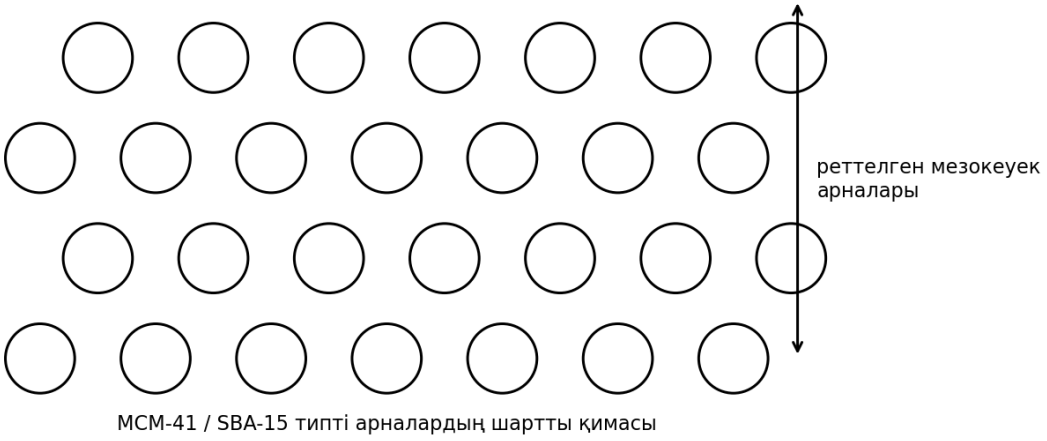
**Мезокеуекті материалдар: құрылымы және синтезі**

Мезокеуекті материалдардың дамуы ірі молекулаларды адсорбциялау қажеттілігімен байланысты. Цеолиттердің микрокеуектері көптеген бояғыштар, мұнайдың ауыр компоненттері, биомолекулалар және көлемді органикалық қосылыстар үшін тым тар болуы мүмкін. Мезокеуекті кремнеземдерде диаметрі

бірнеше нанометрден ондаған нанометрге дейін болатын реттелген каналдар жүйесі қалыптасады, сондықтан молекулалардың кеуек ішіне диффузиясы жеңілдейді.

M41S тобына жататын MCM-41 материалында бір өлшемді цилиндрлік каналдар гексагональды тәртіппен орналасады, MCM-48 құрылымы үшөлшемді кубтық каналдар жүйесімен сипатталады. SBA-15 материалында да гексагональды мезокеуектер болады, бірақ оның қабырғалары әдетте қалыңырақ және гидротермиялық тұрақтылығы жоғарырақ. Бұл материалдардың меншікті беті өте үлкен болуы мүмкін, сондықтан олар адсорбент, катализатор тасымалдағышы және функционалдық наноматериал ретінде кең зерттеледі.

Мезокеуекті материалдарды алудың негізгі тәсілі — шаблондық синтез. Ерітіндіде беттік-активті заттар немесе блок-сополимерлер мицеллалық агрегаттар түзеді. Кремний прекурсорлары, мысалы тетраэтоксисилан немесе натрий силикаты, осы агрегаттардың айналасында конденсацияланып, бейорганикалық қаңқа түзеді. Кейін органикалық шаблон күйдіру немесе экстракция арқылы жойылады да, оның орнында реттелген кеуек арналары қалады. Синтез pH-ы, температура, шаблон табиғаты және кремний көзі кеуек диаметрі мен қабырға қалыңдығын анықтайтын негізгі факторлар болып саналады.



MCM-41 / SBA-15 типті арналардың шартты қимасы

*Сурет 11.2 – Реттелген мезокеуекті материал арналарының шартты құрылымы*

**Беткі модификация және функционалдандыру**

Кремнезем негізіндегі мезокеуекті материалдардың бетінде силанол топтары (Si–OH) болады. Осы топтар арқылы органосиландарды жалғап, бетті амин-, тиол-, карбоксил- немесе басқа функционалдық топтармен модификациялауға болады. Мұндай функционалдандыру адсорбенттің белгілі бір компонентке селективтілігін арттырады. Мысалы, амин топтары қышқыл газдармен және кейбір металл иондарымен, ал тиол топтары жұмсақ Льюис қышқылы ретінде әрекет ететін ауыр металл иондарымен берік байланыс түзе алады.

Функционалдандырудың екі негізгі тәсілі бар: постсинтетикалық модификация және ко-конденсация. Постсинтетикалық әдісте дайын мезокеуекті кремнеземнің беті органосиланмен өңделеді. Ко-конденсация кезінде функционалдық силан мен

негізгі кремний прекурсоры бір мезгілде гидролизденіп, конденсацияланады. Бірінші әдіс құрылымды сақтауға ыңғайлы, ал екіншісі функционалдық топтардың кеуек бойымен біркелкі таралуын қамтамасыз етуі мүмкін.

**Адсорбция сыйымдылығы және изотермалар**

Сұйық фазадан адсорбция жүргізілгенде тепе-теңдік сыйымдылығы бастапқы және тепе-теңдік концентрацияларының айырмасы бойынша есептеледі:

$$qe = (C0 – Ce)V / m$$

мұндағы qe — адсорбенттің тепе-теңдік сыйымдылығы, мг/г; C0 және Ce — ерітіндідегі бастапқы және тепе-теңдік концентрациялар, мг/л; V — ерітінді көлемі, л; m — адсорбент массасы, г.

Адсорбциялық тепе-теңдікті сипаттау үшін жиі Лэнгмюр және Фрейндлих модельдері қолданылады. Лэнгмюр моделі бетте энергетикалық жағынан ұқсас адсорбциялық орталықтар бар және бір қабатты адсорбция жүреді деген жорамалға негізделеді:

$$qe = qm\ KLCe / (1 + KLCe)$$

мұндағы qm — теориялық максималды сыйымдылық; KL — Лэнгмюр тұрақтысы. Фрейндлих моделі энергетикалық тұрғыдан біртекті емес беттер үшін эмпирикалық түрде қолданылады:

$$qe = KF\ Ce^{(1/n)}$$

мұндағы KF және n — адсорбция қарқындылығы мен беттің гетерогенділігін сипаттайтын тұрақтылар. Газ адсорбциясында материалдың меншікті беті мен кеуек құрылымын бағалау үшін азоттың төмен температурадағы адсорбция-десорбция изотермалары және BET әдісі кең қолданылады. Мезокеуекті материалдарға тән изотермаларда капиллярлық конденсация нәтижесінде гистерезис ілмегі байқалуы мүмкін.

**Адсорбция механизміне әсер ететін факторлар**

Цеолиттер мен мезокеуекті материалдардағы адсорбция бір ғана механизммен шектелмейді. Негізгі әсерлесулерге электростатикалық тартылыс, ион алмасу, сутектік байланыс, Ван-дер-Ваальс күштері, қышқыл-негіздік әсерлесу, кешен түзу және кеуекті толтыру жатады. Қай механизмнің басым болуы адсорбаттың табиғатына және адсорбент бетінің химиясына байланысты.

Ерітінді pH-ы ерекше маңызды. pH өзгергенде адсорбент бетінің заряды, функционалдық топтардың протондалуы және металл иондарының химиялық түрлері өзгереді. Температура адсорбция тепе-теңдігіне және диффузия жылдамдығына әсер етеді. Контакт уақыты кеуек ішіндегі диффузияның толық жүруіне қажет, ал адсорбент дозасын арттыру қолжетімді белсенді орталықтардың жалпы санын көбейтеді. Бәсекелес иондар мен органикалық қосылыстар нақты жүйелерде адсорбциялық селективтілікті төмендетуі мүмкін.

**Цеолиттер мен мезокеуекті материалдарды салыстыру**

| Көрсеткіш | Цеолиттер | Мезокеуекті материалдар |
|---|---|---|
| Кеуек өлшемі | Негізінен < 2 нм | 2–50 нм |
| Құрылымы | Кристалдық, біркелкі микрокеуектер | Реттелген мезокеуектер, қабырғасы көбіне аморфты SiO2 |
| Селективтілік | Молекула өлшемі мен пішініне өте тәуелді | Ірі молекулаларға қолжетімділігі жоғары |
| Ион алмасу | Жоғары, әсіресе алюминийі бар құрылымдарда | Табиғи күйде шектеулі, функционалдандыру арқылы күшейтіледі |
| Негізгі артықшылық | Молекулалық елеу және жоғары селективтілік | Үлкен бет, реттелетін кеуек және жеңіл функционалдандыру |
| Негізгі шектеу | Ірі молекулалардың кеуекке енуі қиын | Кейбір жүйелерде гидротермиялық тұрақтылық төменірек |

## Практикалық қолданылуы

Цеолиттер газдарды кептіру мен тазалауда молекулалық елеуіш ретінде кең пайдаланылады. Табиғи газдан су буын бөлу, ауадан ылғалды жою, оттек пен азотты бөлуге арналған қысым ауытқымалы адсорбция процестері, мұнай-химия өндірісіндегі көмірсутектерді бөлу — олардың негізгі қолданылу бағыттарының бірі. Сонымен қатар табиғи цеолиттер суды аммоний иондарынан және кейбір ауыр металл катиондарынан тазартуда тиімді ионалмастырғыш ретінде қарастырылады.

Мезокеуекті материалдар ірі органикалық молекулаларды, бояғыштарды, дәрілік қосылыстарды, фенолдарды және мұнай өнімдерінің полярлы компоненттерін адсорбциялауда перспективалы. Олардың кең кеуектері диффузиялық кедергіні азайтады, ал бетті функционалдандыру арқылы мақсатты ластағышқа селективтілік беруге болады. Соңғы жылдары SBA-15 және MCM-41 негізіндегі композиттер ауыр металл иондарын ұстау, CO2 адсорбциясы, катализаторларды иммобилизациялау және дәрілік заттарды тасымалдау жүйелерінде зерттелуде.

Өндірістік адсорбентті таңдағанда тек максималды сыйымдылық емес, регенерация мүмкіндігі, механикалық беріктік, суға және температураға тұрақтылық, шикізат құны және көп циклді жұмыста қасиеттердің сақталуы ескеріледі. Цеолиттер көбіне жоғары тұрақтылық пен нақты кеуек геометриясын қамтамасыз етеді, ал мезокеуекті материалдардың негізгі артықшылығы — ірі молекулаларға қолжетімді кеуектер мен беттің химиялық қасиеттерін кең аралықта реттеу мүмкіндігі.

## Қорытынды

Цеолиттер мен мезокеуекті материалдар адсорбция технологиясында өзара толықтыратын екі маңызды класс болып табылады. Цеолиттердің микрокеуекті кристалдық құрылымы молекулалық елеу мен ион алмасуға жоғары селективтілік береді. Мезокеуекті материалдар кең және реттелетін каналдарының арқасында көлемді молекулаларды адсорбциялауға және функционалдық топтарды енгізуге

қолайлы. Сондықтан нақты адсорбциялық жүйеде материал таңдау адсорбат өлшеміне, ортаның құрамына, қажетті селективтілікке, регенерация режиміне және технологиялық тұрақтылыққа негізделуі тиіс.

**Дәрісті бекіту сұрақтары:**

1. Цеолиттердің қаңқасы қандай құрылымдық бірліктерден тұрады?
2. Цеолиттердегі молекулалық елеу әсері қалай түсіндіріледі?
3. Микрокеуек пен мезокеуектің өлшемдік айырмашылығы қандай?
4. MCM-41, MCM-48 және SBA-15 материалдарының негізгі құрылымдық ерекшеліктерін атаңыз.
5. Мезокеуекті материалдарды шаблондық синтездеудің принципі қандай?
6. Лэнгмюр және Фрейндлих изотермалары қандай жағдайларда қолданылады?
7. Адсорбцияға ерітінді pH-ы мен беткі функционалдық топтар қалай әсер етеді?
8. Цеолиттер мен мезокеуекті материалдардың негізгі қолданылу салаларын атаңыз.

**Әдебиеттер:**

1. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: Wiley, 1974.
2. Čejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F. Introduction to Zeolite Science and Practice. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
3. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., Llewellyn P., Maurin G. Adsorption by Powders and Porous Solids. 2nd ed. Oxford: Academic Press, 2014.
4. Beck J.S. et al. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. Journal of the American Chemical Society. 1992. Vol. 114. P. 10834–10843.
5. Zhao D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. Science. 1998. Vol. 279. P. 548–552.
6. Thommes M. et al. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution. Pure and Applied Chemistry. 2015. Vol. 87. P. 1051–1069.