



KATALITIK FAOL SEOLITLAR OLIISH VA ULARNING ADSORBSIYASI

Kenjayev Nuriddin Nurmat o‘g‘li

Namangan davlat texnika universiteti tayanch doktoranti

e-mail: nuriddinkenjayev1991@mail.ru

Annotatsiya. Maqolada katalitik faol seolitlarni olishning zamonaviy usullari-gidrotermal sintez, shablon (template) usuli, ion almashinuvi va dealyuminlash orqali modifikatsiyalash tahlil qilingan. ZSM-5, Y-seolit, morden va tabiiy klinoptilolit misolida seolitlarning kristall struktura, kislotalik markazlar tabiati va g‘ovak geometriyasi bilan katalitik faollik hamda adsorbsion sig‘im o‘rtasidagi bog‘liqlik ko‘rib chiqilgan. Seolitlarning gaz va suyuq fazadagi adsorbsiya mexanizmi, adsorbsiya izotermalari turlari va ularni neft-kimyo, gaz tozalash hamda ekologik texnologiyalarda qo‘llash imkoniyatlari yoritilgan.

Kalit so‘zlar: seolit, kataliz, adsorbsiya, gidrotermal sintez, ion almashinuvi, dealyuminlash, kislotalik markazlar, molekulyar elak.

Аннотация. В статье проанализированы современные методы получения каталитически активных цеолитов-гидротермальный синтез, темплатный метод, ионный обмен и деалюминирование. На примере ZSM-5, Y-цеолита, морденита и природного клиноптилолита рассмотрена связь между кристаллической структурой, природой кислотных центров и геометрией пор цеолитов с их каталитической активностью и адсорбционной ёмкостью. Освещены механизмы адсорбции в газовой и жидкой фазах, типы изотерм адсорбции, а также возможности применения цеолитов в нефтехимии, очистке газов и экологических технологиях.

Ключевые слова: цеолит, катализ, адсорбция, гидротермальный синтез, ионный обмен, деалюминирование, кислотные центры, молекулярное сито.

Abstract. The article analyzes modern methods for producing catalytically active zeolites-hydrothermal synthesis, the templating method, ion exchange and dealumination. Using ZSM-5, Y-zeolite, mordenite and natural clinoptilolite as examples, the relationship between crystal structure, the nature of acid sites and pore geometry with catalytic activity and adsorption capacity is examined. Adsorption mechanisms in gas and liquid phases, isotherm types, and applications in petrochemistry, gas purification and environmental technologies are discussed.

Key words: zeolite, catalysis, adsorption, hydrothermal synthesis, ion exchange, dealumination, acid sites, molecular sieve.

KIRISH. Seolitlar kristall mikrog‘ovakli alyumosilikatlar sinfi bo‘lib, ularning noyob g‘ovak geometriyasi, ion almashinuv qobiliyati va sirt kislotali tufayli zamonaviy kimyo sanoatida eng ko‘p qo‘llaniladigan katalizator va adsorbentlardan biri hisoblanadi. Ularning molekulyar o‘lchamdagi (0,3-1,0 nm) tartiblangan g‘ovak sistemasi molekullarni o‘lcham va shakli bo‘yicha selektiv ravishda ajratish (molekulyar elak effekti), shuningdek reaksiyaga kiruvchi moddalarni faol markazlarga yo‘naltirish imkonini beradi.

XX asrning ikkinchi yarmidan boshlab sintetik seolitlarning (A, X, Y, ZSM-5, morden, beta) sanoat miqyosida ishlab chiqarilishi neft-kimyo sanoatida tub o‘zgarishlarga sabab bo‘ldi. Xususan, seolit asosidagi katalizatorlar an‘anaviy amorf alyumosilikat katalizatorlarni katalitik kraking (FCC), gidrokraking, izomerizatsiya, alkilash va boshqa asosiy neftni qayta ishlash jarayonlarida deyarli to‘liq siqib chiqardi. Bu seolitlarning yuqori kislotalik faolligi, termik va gidrotermal barqarorligi hamda mahsulot selektivligini boshqarish imkoniyati bilan bog‘liq.

Shu bilan birga, seolitlarning ikkinchi muhim funksiyasi adsorbsion xususiyati gazlarni quritish va tozalash, havo ajratish, VOC (uchuvchan organik birikmalar) larni ushlab qolish, chiqindi suvlarni tozalash hamda energiya saqlash (issiqlik nasoslari, quyosh energiyasini saqlash) sohalarida keng qo‘llanilishini ta‘minlaydi. Seolitning katalitik va adsorbsion xususiyatlari bir-biri bilan chambarchas bog‘liq bo‘lib, ikkalasi ham bir xil struktura omillari g‘ovak o‘lchami, Si/Al nisbati, kation tarkibi va kristallilik darajasi bilan belgilanadi.

Ushbu maqolaning maqsadi katalitik faol seolitlarni olishning zamonaviy usullarini tizimlashtirish, ularning struktura-xossa bog‘liqligini tahlil qilish hamda turli seolit turlarining adsorbsion sig‘imi va katalitik faolligini qiyosiy baholashdan iborat.

Tadqiqotning dolzarbligi: Energiya resurslarini tejash, ekologik toza texnologiyalarga o‘tish va sanoat chiqindilarini kamaytirish zamonaviy kimyo texnologiyasining ustuvor yo‘nalishlaridan biri hisoblanadi. Bu borada yuqori selektivlikka ega, qayta tiklanuvchi va uzoq muddat ishlaydigan seolit katalizatorlari va adsorbentlarini ishlab chiqish alohida ahamiyat kasb etadi. Shuningdek, mahalliy xomashyo (tabiiy seolitlar) negizida arzon katalizatorlar yaratish importga bog‘liqlikni kamaytirish nuqtai nazaridan dolzarb ilmiy-amaliy vazifa hisoblanadi.

Tadqiqot vazifalari

- seolitlarning asosiy strukturaviy tiplari va ularning tasnifini ko‘rib chiqish;
- katalitik faol seolitlarni olishning gidrotermal sintez, shablon usuli va ikkilamchi modifikatsiya (dealyuminlash, silillash) usullarini tahlil qilish;
- seolit karkasidagi kislotalik markazlarning hosil bo‘lish mexanizmini o‘rganish;
- turli seolitlarning solishtirma sirt yuzasi va g‘ovak strukturasini qiyosiy baholash;
- gaz va suyuq fazadagi asosiy adsorbatlar bo‘yicha adsorbsion sig‘imni tahlil qilish;

— seolit katalizatorlarining asosiy sanoat jarayonlaridagi (FCC, MTG, SCR) qo‘llanilishini ko‘rib chiqish.

Tadqiqotning ilmiy va amaliy ahamiyati

Ushbu maqolaning nazariy ahamiyati seolitlarning struktura-xossa bog‘liqligini yaxlit tizim sifatida - sintez usulidan tortib, kristall karkas topologiyasi, kislotalik markazlar tabiati, adsorbsion sig‘im va yakuniy katalitik faollikkacha - ko‘rib chiqishida namoyon bo‘ladi. Bunday yondashuv turli seolit turlarini bir xil mezonlar asosida qiyoslash va aniq texnologik vazifa uchun eng mos materialni asoslab tanlash imkonini beradi.

Amaliy ahamiyati esa neft-kimyoy, gaz tozalash va ekologik texnologiyalar sohasidagi mutaxassislar, shuningdek yuqori ta‘lim muassasalarida kimyoviy texnologiya yo‘nalishi bo‘yicha tahsil olayotgan talabalar uchun seolit katalizatorlari va adsorbentlarini tanlash va loyihalashda qo‘llanma sifatida xizmat qilishida ko‘rinadi. Maqolada keltirilgan qiyosiy jadvallar va tavsiyalar amaliyotchi muhandislarga muayyan texnologik jarayon uchun optimal seolit turini tezroq aniqlashga yordam beradi.

1. SEOLITLARNING STRUKTURAVIY TIPLARI VA TASNIFI

1.1. Seolit karkasining tuzilishi

Seolit karkasining asosiy tuzilish birligi - markazida Si^{4+} yoki Al^{3+} ioni, uchlarida kislorod atomlari joylashgan TO_4 tetraedri hisoblanadi. Tetraedrlar umumiy kislorod atomlari orqali bog‘lanib, birlamchi va ikkilamchi tuzilish birliklari (halqalar, kletkalar) hosil qiladi, ular esa o‘z navbatida uch o‘lchamli g‘ovak-kanal sistemasini shakllantiradi. Xalqaro Seolit Assotsiatsiyasi (IZA) tasnifiga ko‘ra hozirgi kunda 250 dan ortiq noyob karkas tipi rasmiy ravishda qayd etilgan bo‘lib, har biriga uch harfli kod (masalan, MFI — ZSM-5, FAU — X/Y seolit, MOR — morden, LTA — A-seolit) berilgan.

Seolit karkasining g‘ovakliligi uning zichligidan ham ko‘rinadi — odatiy alyumosilikat minerallarning zichligi $2,6\text{--}3,0\text{ g/sm}^3$ atrofida bo‘lsa, seolitlarning zichligi g‘ovak hajmi hisobiga $1,9\text{--}2,3\text{ g/sm}^3$ gacha pasayadi. Karkas zichligi (framework density, FD) - $1000\text{ \AA}^3$ hajmdagi T-atomlar (Si, Al) soni — seolit tipini tavsiflovchi muhim parametr bo‘lib, past FD qiymatiga ega seolitlar (masalan, FAU, $\text{FD}\approx 12,7$) odatda kattaroq g‘ovak hajmiga, ammo kamroq termik barqarorlikka ega bo‘ladi, yuqori FD qiymatiga ega seolitlar (masalan, MFI, $\text{FD}\approx 17,9$) esa aksincha, ixchamroq struktura va yuqori barqarorlikka ega bo‘ladi.

Karkas tipiga qarab seolitlar bir o‘lchamli, ikki o‘lchamli yoki uch o‘lchamli kanal sistemasiga ega bo‘lishi mumkin. Masalan, ZSM-5 (MFI) ikki turdagi kesishuvchi kanallarga ega: to‘g‘ri kanal ($0,53\times 0,56\text{ nm}$) va zigzagsimon kanal ($0,51\times 0,55\text{ nm}$), bu uning shakl-selektiv kataliz uchun ideal xususiyatini ta‘minlaydi. Y-seolit (FAU) esa katta superkletkalar ($\sim 1,3\text{ nm}$ diametrli) va ularni bog‘lovchi 12 a‘zoli halqali kanallar ($0,74\text{ nm}$) orqali xarakterlanadi, bu katta molekulalarning diffuziyasiga imkon beradi va uni kraking katalizatori sifatida qulay qiladi.

Kanal sistemasining o‘lchamliligi (1D, 2D yoki 3D) katalizator ekspluatatsiyasi davomidagi barqarorlikka ham ta‘sir qiladi. Bir o‘lchamli kanalli seolitlarda (masalan, morden asosiy kanali) bitta joyda hosil bo‘lgan koks yoki g‘ovak to‘sig‘i butun kanal bo‘ylab

diffuziyani to‘liq bloklashi mumkin, uch o‘lchamli kanal sistemasiga ega seolitlarda (Y-seolit, ZSM-5) esa molekulalar muqobil yo‘nalishlar orqali harakatlanishi mumkinligi sababli bunday to‘siqlarning umumiy faollikka salbiy ta'siri kamroq seziladi. Shu sababli uzoq muddatli barqarorlik talab qilinadigan sanoat jarayonlarida ko‘pincha ko‘p o‘lchamli kanal tizimiga ega seolitlar afzal ko‘riladi.

1.2. Si/Al nisbatining ahamiyati

Seolit karkasidagi Si/Al nisbati uning kimyoviy va termik barqarorligini, kation almashinuv sig‘imini hamda gidrofillik-gidrofoblik xususiyatini belgilovchi asosiy parametrlardan biri hisoblanadi. Past Si/Al nisbatiga ega seolitlar (masalan, A-seolit, Si/Al $\approx$ 1) yuqori ion almashinuv sig‘imiga va kuchli gidrofillikka ega bo‘lib, asosan adsorbent va ion almashinuvchi sifatida qo‘llaniladi. Yuqori Si/Al nisbatiga ega seolitlar (ZSM-5, Si/Al=15-100) esa yuqori termik va kislotali barqarorlikka, gidrofob xususiyatga ega bo‘lib, organik sintez va uglevodorodlarni qayta ishlash jarayonlarida katalizator sifatida afzal ko‘riladi. Lowenstein qoidasiga ko‘ra ikkita AlO_4 tetraedri bevosita bir-biri bilan bog‘lanishi mumkin emas, shu sababli nazariy jihatdan minimal Si/Al nisbati 1 ga teng.

Amaliyotda Si/Al nisbatini nazorat qilish sintez bosqichida reagentlar nisbatini o‘zgartirish yoki keyinchalik ikkilamchi modifikatsiya (dealyuminlash yoki, aksincha, silillash kremniyni qo‘shimcha kiritish) orqali amalga oshiriladi. Yuqori Si/Al nisbatiga o‘tish, odatda, katalizator sirtida koks hosil bo‘lish tezligini kamaytiradi va uzoq muddatli ekspluatatsiyada katalizator faolligini barqarorroq saqlashga yordam beradi, biroq bir vaqtning o‘zida umumiy kislotalik markazlar sonini kamaytiradi. Shu sababli har bir aniq jarayon uchun optimal Si/Al nisbatini tanlash muhandislik-texnologik masala hisoblanadi.

1.3. Kation almashinuv sig‘imi va uning strukturaga ta'siri

Seolit karkasidagi har bir Al atomi bitta manfiy zaryad hosil qiladi, shu sababli kation almashinuv sig‘imi (KAS) bevosita Al miqdoriga, ya'ni Si/Al nisbatiga bog‘liq Al miqdori qancha ko‘p bo‘lsa, KAS shuncha yuqori bo‘ladi. Almashinuvchi kationning valentligi ham muhim rol o‘ynaydi: bir xil zaryadni muvozanatlash uchun ikkivalent kationlar (Ca^{2+} , Mg^{2+}) birvalent kationlarga (Na^+ , K^+) nisbatan ikki baravar kamroq miqdorda talab qilinadi, biroq ularning g‘ovak ichidagi joylashuvi ko‘proq bo‘sh hajm qoldirishi mumkin, bu esa adsorbat molekulalarining diffuziyasiga qo‘shimcha imkoniyat yaratadi.

Kation o‘lchami va uning g‘ovak ichidagi joylashuvi ham effektiv g‘ovak diametriga ta'sir qiladi. Masalan, A-seolitning Na-formasida effektiv g‘ovak diametri $\sim 0,4$ nm bo‘lsa, K-formada kaliy ionining kattaligi tufayli bu ko‘rsatkich $\sim 0,3$ nm gacha kamayadi (3A molekulyar elak), Ca-formada esa $\sim 0,5$ nm gacha kengayadi (5A molekulyar elak). Ushbu hodisa sanoatda turli o‘lchamdagi molekulalarni selektiv ajratish uchun mos molekulyar elaklarni tanlashda keng qo‘llaniladi.

2. KATALITIK FAOL SEOLITLARNI OLISH USULLARI

2.1. Hidrotermal sintez: Sintetik seolitlarni olishning asosiy usuli - hidrotermal sintez bo‘lib, u kremniy va alyuminiy manbalarining (natriy silikati, alyumosilikat geli, alyuminiy gidroksidi) ishqoriy muhitda (odatda NaOH yoki organik asos ishtirokida) yuqori haroratda (100-200°C) va bosim ostida avtoklavda kristallanishiga asoslangan. Jarayon bir necha

bosqichdan iborat: dastlab amorf alyumosilikat geli hosil bo‘ladi, so‘ngra bu gel eritmada erib, kristall zarrachalar (nukleatsiya markazlari) hosil qiladi, keyin esa bu markazlar atrofida kristallanish (o‘rish) davom etadi. Kristallanish vaqti, harorat, pH va reagentlar nisbati olinadigan seolitning fazaviy tarkibi, kristall o‘lchami va morfologiyasiga bevosita ta'sir qiladi.

Shablon (template) usulida kristallanish jarayonini yo‘naltirish uchun organik shablon moddalar - masalan, tetrapropilammoniy gidroksid (TPAOH) ZSM-5 sintezi uchun qo‘llaniladi. Shablon molekulasi kristallanish jarayonida g‘ovak bo‘shlig‘ini vaqtincha egallab, karkasning ma'lum topologiyada shakllanishini yo‘naltiradi, so‘ngra kalsinatsiya (500-550°C da yondirish) yo‘li bilan g‘ovakdan chiqarib yuboriladi. Bu usul yuqori tartiblangan va bir jinsli g‘ovak strukturali seolitlarni olish imkonini beradi, biroq shablon moddalarning yuqori narxi ishlab chiqarish tannarxini oshiradi.

2.2. Ion almashinuvi va dealyuminlash

Olingan seolitning dastlabki (odatda Na-) formasi ko‘pincha kerakli katalitik yoki adsorbsion xususiyatga ega bo‘lmaydi, shu sababli ikkilamchi modifikatsiya zarur bo‘ladi. Ion almashinuvi usulida Na⁺ kationlari boshqa kationlarga (H⁺, NH₄⁺, ishqoriy-yer yoki noyob yer metallar kationlari) almashtiriladi. Ayniqsa muhim jarayon ammoniy shaklga o‘tkazish va so‘ngra termik parchalash (deammoniydash): NH₄⁺-seolit 400-500°C da qizdirilganda NH₃ ajralib chiqadi va o‘rnida proton (H-forma, kislotali seolit) hosil bo‘ladi. Bu sanoatda eng ko‘p qo‘llaniladigan protonlangan (kislotali) katalizator olish usulidir.

Dealyuminlash karkasdagi alyuminiy atomlarining bir qismini olib tashlash va ularni kremniy bilan almashtirish jarayoni bo‘lib, u seolitning kislotalik markazlar zichligini kamaytirib, kislotalik kuchini oshirish, shuningdek termik va gidrotermal barqarorlikni yaxshilash imkonini beradi. Dealyuminlashning asosiy usullariga bug‘ bilan ishlov berish (steaming, 500-800°C), kislota bilan ishlov berish (HCl, HNO₃ eritmalarida) va SiCl₄ bug‘i bilan ishlov berish (izomorf almashinuv) kiradi. Bug‘ bilan ishlov berilgan Y-seolit (ultrastabil Y, USY) FCC katalizatorlarining asosiy komponenti hisoblanadi, chunki u yuqori gidrotermal barqarorlik va optimal kislotalik ko‘rsatkichiga ega.

Metall bilan modifikatsiyalash (impregnatsiya yoki ion almashinuvi orqali platina, palladiy, nikel, temir, mis kabi metallarni kiritish) bifunksional katalizatorlar yaratish imkonini beradi, ularda metall markazlar gidrogenlash-degidrogenlash reaksiyalarini, kislotali markazlar esa izomerlash va kraking reaksiyalarini katalizlaydi. Bunday bifunksional katalizatorlar, xususan, gidroizomerizatsiya va gidrokraking jarayonlarida keng qo‘llaniladi.

2.4. Nanostrukturaviy va ierarxik seolitlar

So‘nggi yillarda an'anaviy mikrog‘ovakli seolitlarning diffuziya cheklovlarini bartaraf etish maqsadida ierarxik (mikro-mezog‘ovakli) seolitlar ishlab chiqilmoqda. Bunday materiallar mikrog‘ovak (0,3-1,0 nm) sistemasini bilan bir qatorda qo‘shimcha mezig‘ovak (2-50 nm) sistemasiga ham ega bo‘lib, bu katta molekularlarning kristall ichiga tezroq kirib chiqishini ta'minlaydi va diffuziya cheklovlari tufayli yuzaga keladigan ikkilamchi reaksiyalar (koks hosil bo‘lishi) ehtimolini kamaytiradi. Ierarxik seolitlarni olishning ikki

asosiy yondashuvi mavjud: "soft template" usuli (mezog‘ovak hosil qiluvchi qo‘shimcha organik moddalar, masalan, sirt faol moddalar, sintez jarayoniga kiritiladi) va "post-sintez" usuli (dealyuminlash yoki desilikatsiya orqali mavjud kristalldan mezog‘ovaklar "o‘yib" chiqariladi).

Desilikatsiya ishqoriy muhitda (odatda NaOH eritmasida) seolit kristallining ichki qismidan kremniyni selektiv ravishda eritib chiqarish jarayoni bo‘lib, natijada kristall ichida mezog‘ovaklar hosil bo‘ladi, biroq mikrog‘ovak strukturasini va kristall tuzilish saqlanib qoladi. Bu usul, ayniqsa, ZSM-5 uchun samarali bo‘lib, olingan ierarxik ZSM-5 namunalari an'anaviy mikrog‘ovakli ZSM-5 ga nisbatan katta molekulali substratlar ishtirokidagi reaksiyalarda sezilarli yuqori faollik va uzoqroq xizmat muddatini namoyon qiladi.

2.5. Nanokristall seolitlar

Kristall o‘lchamini nanometr diapazoniga (50-500 nm) qisqartirish orqali ham diffuziya yo‘lining uzunligini kamaytirish va shu bilan tashqi sirt yuzasini (va binobarin unga bog‘liq bo‘lgan katalitik markazlar sonini) oshirish mumkin. Nanokristall seolitlarni olish uchun sintez jarayonida kristallanish vaqtini qisqartirish, harorat gradientini oshirish yoki kristallanishni cheklovchi qo‘shimcha moddalardan foydalanish qo‘llaniladi. Bunday materiallar, xususan, tez deaktivatsiyalanuvchi jarayonlarda an'anaviy yirik kristallli seolitlarga nisbatan sezilarli afzalliklarga ega.

1-jadval. Katalitik faol seolitlarni olishning asosiy usullari

Usul	Mohiyati	Natija
Gidrotermal sintez	Alyumosilikat gelining ishqoriy muhitda kristallanishi	Sintetik seolit (Na-forma)
Shablon usuli	Organik shablon yordamida karkas topologiyasini yo‘naltirish	Tartiblangan g‘ovakli seolit
Ion almashinuvi	Kationlarni eritmada almashtirish	H-, NH ₄ -, metall-formalar
Dealyuminlash	Karkasdan Al chiqarib tashlash (bug‘, kislota)	Yuqori Si/Al, USY
Metall impregnatsiyasi	Faol metallarni g‘ovakka kiritish	Bifunksional katalizator
Desilikatsiya	Ishqoriy muhitda Si ni selektiv chiqarish	Ierarxik (mikro-mezog‘ovakli) seolit
Nanokristallash	Kristallanish jarayonini cheklash	Nanokristall seolit

2.3. Tabiiy seolitlarni modifikatsiyalash

Tabiiy seolitlar (klinoptilolit, morden, shabazit) sintetik analoglariga qaraganda past narxga ega bo‘lsa-da, ularning tarkibidagi aralashmalar (kvars, plagioklaz, vulqon shishasi) va notekis kation tarkibi ularning katalitik faolligini pasaytiradi. Shu sababli tabiiy seolitlarni qo‘llashdan oldin ularni boyitish (flotatsiya, magnit separatsiya), kislota bilan faollashtirish

(aralashmalarni erituvchi HCl yoki H₂SO₄ eritmalarida ishlov berish) hamda kerakli kation shaklga o‘tkazish zarur bo‘ladi. Kislota bilan faollashtirish, shuningdek, qisman dealyuminlash effektini ham beradi, natijada sirt yuzasi va kislotalik kuchi oshadi.

Kislota bilan faollashtirish jarayonida eritma konsentratsiyasi va ishlov berish davomiyligi muhim rol o‘ynaydi - past konsentratsiyali (0,5-1 mol/l) kislota asosan aralashma minerallarni va yuzadagi amorf qatlamlarni eritib, sirt yuzasini oshiradi, yuqori konsentratsiyali (3-6 mol/l) va uzoq davomiylikdagi ishlov berish esa karkasning o‘zidan ham Al ni chiqarib yuboradi va bu holatda kristallilik darajasi sezilarli pasayishi mumkin. Shu sababli tabiiy seolitlarni faollashtirishda optimal sharoitlarni tanlash - sirt yuzasini oshirish bilan kristall strukturani saqlab qolish o‘rtasidagi muvozanatni topish talab etiladi.

Termik faollashtirish (300-400°C da quritish) tabiiy seolitlardagi bo‘sh (zeolitik) suvni chiqarib, g‘ovak hajmini adsorbsiya uchun bo‘shatadi, biroq undan yuqori (600°C dan ortiq) haroratlarda uzoq muddat ushlab turish kristall struktura buzilishiga va sirt yuzasining keskin kamayishiga olib kelishi mumkin, shu sababli termik ishlov berish rejimini har bir konkret material uchun TGA/DTA tahlili natijalariga tayangan holda belgilash tavsiya etiladi.

3. STRUKTURA-XOSSA BOG‘LIQLIGI: NATIJALAR VA MUHOKAMA

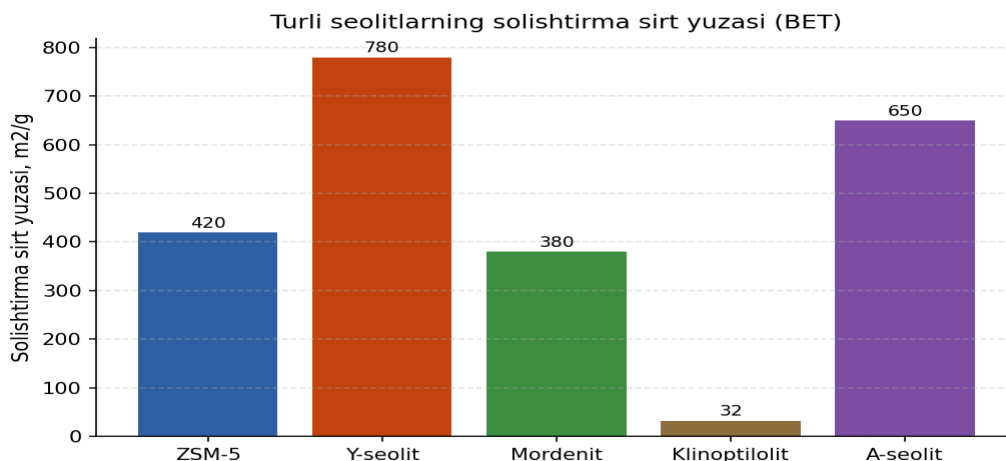
3.1. Kislotalik markazlarning tabiati

Seolitlarning katalitik faolligi ikki turdagi kislotalik markaziga asoslanadi: Bryonsted (proton donori, Si-OH-Al ko‘prik guruhi) va Lyuis (elektron juft qabul qiluvchi, ekstrakarkas Al³⁺ yoki metall kationlar) markazlari. Bryonsted markazlarining kuchi va zichligi karkasdagi Al atomlarining o‘zaro joylashuviga (izolyatsiyalanganlik darajasiga) bog‘liq - Al atomlari bir-biridan qanchalik uzoq joylashgan bo‘lsa, har bir markazning kislotalik kuchi shunchalik yuqori bo‘ladi. Shu sababli o‘rtacha Si/Al nisbatiga ega, biroq izolyatsiyalangan Al markazli seolitlar ko‘pincha eng yuqori katalitik faollikni namoyon qiladi.

Piridin adsorbsiyasi asosidagi IQ-spektroskopik tadqiqotlar shuni ko‘rsatadiki, H-ZSM-5 da Bryonsted markazlari ustunlik qiladi (1545 cm⁻¹ polosasi), bu uni kraking va izomerizatsiya uchun qulay qiladi. Dealyuminlangan USY namunalarida esa ekstrakarkas Al zarrachalari hisobiga Lyuis markazlari ulushi sezilarli oshadi, bu ba’zi reaksiyalarda (masalan, Bryonsted markazlarini kuchaytiruvchi sinergik ta’sir orqali) foydali bo‘lishi mumkin, biroq ortiqcha Lyuis markazlar umumiy kislotalik faolligini kamaytirishi ham mumkin.

3.2. Solishtirma sirt yuzasi va g‘ovak strukturasi

Turli seolit turlarining BET solishtirma sirt yuzasi ularning karkas topologiyasi va g‘ovak hajmiga qarab keskin farqlanadi. Y-seolit o‘zining katta superkletkalari tufayli eng yuqori sirt yuzasiga (700-900 m²/g) ega, ZSM-5 va A-seolit o‘rtacha ko‘rsatkichlarga (350-450 m²/g va 600-700 m²/g) ega, tabiiy klinoptilolit esa nisbatan kichik mikrog‘ovak hajmi va aralashmalar mavjudligi tufayli eng past sirt yuzasiga (25-35 m²/g) ega.



1-rasm. Turli seolitlarning solishtirma sirt yuzasi (BET) qiyosi

Keltirilgan diagrammadan ko‘rinib turibdiki, Y-seolit adsorbsion sig‘im talab qiluvchi jarayonlar (masalan, katta molekulali uglevodorodlarni kraking qilish) uchun eng qulay tanlov hisoblanadi, ZSM-5 esa nisbatan kichikroq sirt yuzasiga ega bo‘lishiga qaramay, o‘zining shakl-selektiv kanal geometriyasi tufayli aromatik uglevodorodlar sintezi va metanoldan uglevodorodlar olish (MTH/MTG) jarayonlarida ustunlikka ega.

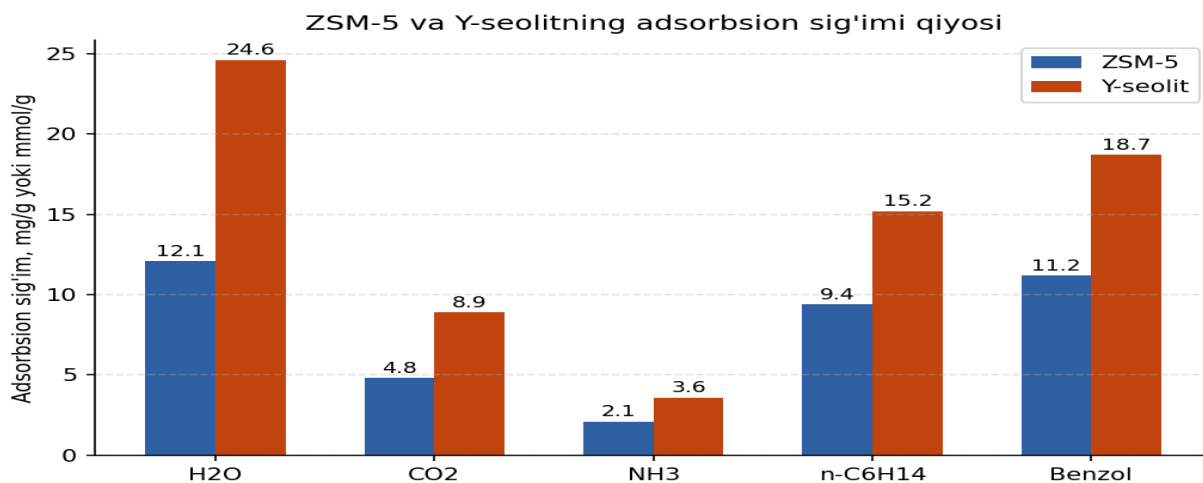
2-jadval. Asosiy seolit turlarining struktura-xossa ko‘rsatkichlari

Seolit	Karkas kodi	Kanal o‘lchami, nm	Si/Al nisbati	Asosiy qo‘llanilishi
ZSM-5	MFI	0,51-0,56	15-100	MTG, ksilol izomerizatsiyasi
Y-seolit	FAU	0,74	2-5 (USY: 10-60)	FCC kraking
Morden	MOR	0,65×0,70	5-20	Alkillash, izomerizatsiya
A-seolit	LTA	0,41	1	Suv yumshatish, quritish
Klinoptilolit	HEU	0,40-0,72	4-5,5	Gaz tozalash, adsorbsiya

3.3. Adsorbsion xususiyatlar va izotermalar

Seolitlardagi adsorbsiya jarayoni fizik adsorbsiya (Van-der-Vaals kuchlari hisobiga) va kimyoviy adsorbsiya (aktiv markazlar bilan kimyoviy bog‘ hosil bo‘lishi) ko‘rinishida kechishi mumkin. Mikrog‘ovakli seolitlar uchun adsorbsiya izotermalari IUPAC tasnifi bo‘yicha odatda I tipga mansub bo‘lib, past nisbiy bosimlarda keskin adsorbsiya va so‘ngra to‘yinish platosi kuzatiladi, bu g‘ovak to‘ldirish mexanizmining ustunligini ko‘rsatadi.

Adsorbsion sig‘im, birinchi navbatda, adsorbat molekulasi kinetik diametri bilan seolit g‘ovagining effektiv diametri o‘rtasidagi nisbatga bog‘liq. Agar adsorbat molekulasining g‘ovak diametridan katta bo‘lsa, adsorbsiya deyarli sodir bo‘lmaydi. Ikkinchi muhim omil — adsorbat va seolit sirti o‘rtasidagi qutblanish o‘zaro ta’siri: yuqori Al tarkibli (gidrofil) seolitlar suv va boshqa qutbli molekulalarni yaxshi adsorbsiyalaydi, yuqori Si tarkibli (gidrofob) seolitlar esa uglevodorodlar va boshqa kam qutblangan organik birikmalarni afzal ko‘radi.



2-rasm. ZSM-5 (gidrofob, yuqori Si/Al) va Y-seolit (gidrofil, past Si/Al) adsorbsion sig'imi qiyosi

2-rasmda keltirilgan ma'lumotlar shuni tasdiqlaydiki, past Si/Al nisbatiga ega Y-seolit barcha adsorbatlar, ayniqsa qutbli molekulalar (H₂O, NH₃) bo'yicha ZSM-5 ga qaraganda yuqori sig'im namoyon qiladi, bu uning yuqori Al tarkibi va shunga mos ravishda kuchli elektrostatik maydoni bilan izohlanadi. Shu bilan birga, gidrofob ZSM-5 organik erituvchilarni suvli muhitdan selektiv ajratish (masalan, etanolni suvdan konsentrlash) kabi vazifalarda afzal ko'riladi.

Adsorbsiya jarayonining tezligi (kinetikasi) ham amaliy nuqtai nazardan muhim ko'rsatkich hisoblanadi, chunki sanoat adsorberlarining unumdorligi ko'p jihatdan adsorbat molekulasi g'ovak ichiga qanchalik tez diffuziyalanishiga bog'liq. Kichik kristall o'lchamiga va qisqa diffuziya yo'liga ega seolitlar (nanokristall yoki ierarxik seolitlar) yirik kristallli analoglariga nisbatan tezroq adsorbsiya-desorbsiya kinetikasini namoyon qiladi, bu tsiklik jarayonlarda (masalan, PSA - bosim tebranishli adsorbsiya) katta ahamiyatga ega, chunki bunday jarayonlarda adsorbsion muvozanatga tez erishish umumiy jarayon unumdorligini belgilaydi.

3.4. Sanoat jarayonlaridagi qo'llanilishi

Katalitik kraking (FCC) - neft-kimyo sanoatida seolit katalizatorlarining eng yirik qo'llanilish sohasi bo'lib, unda USY-seolit og'ir neft fraksiyalarini benzin va yengil olefinlarga aylantiradi. ZSM-5 esa MTG (metanoldan benzin) va MTO (metanoldan olefinlar) jarayonlarida, shuningdek benzin oktan sonini oshirish uchun qo'shimcha katalizator sifatida qo'llaniladi. Morden va beta-seolit alkillash (benzolni etilen yoki propilen bilan alkillab etilbenzol yoki kumol olish) reaksiyalarida keng qo'llaniladi.

Ekologik yo'nalishda metall (Cu, Fe) bilan almashtirilgan ZSM-5 va shabazit (SSZ-13) tipidagi seolitlar dizel dvigatellari chiqindi gazlaridagi azot oksidlarini selektiv katalitik qaytarish (SCR) usulida zararsizlantirishda qo'llaniladi. A-seolit tabiiy gaz va texnik havoni quritishda, shuningdek kaltsiy va magniy ionlarini yumshatib yuvish vositalarida qo'llaniladigan ion almashinuvchi sifatida ishlatiladi. Tabiiy klinoptilolit esa arzonligi tufayli chorvachilikda ozuqa qo'shimchasi, tuproq melioranti va chiqindi suvlarni dastlabki tozalash bosqichida qo'llaniladi.

Bundan tashqari, seolit membranalar (yupqa seolit qatlamlari poristik tashuvchi ustida o‘stiriladi) so‘nggi yillarda pervaporatsiya (masalan, spirtli mahsulotlardan suvni ajratish) va gaz ajratish membranalari sifatida rivojlanmoqda. Bunday membranalar an'anaviy distillash usullariga qaraganda ancha kam energiya sarflaydi, chunki ajratish jarayoni faza o‘zgarishsiz, molekulyar elak effekti hisobiga amalga oshiriladi. Seolit membranalarining sanoat miqyosida keng joriy etilishiga asosiy to‘siq ularni yirik yuzalarda yoriqsiz va bir jinsli holda o‘stirish texnologiyasining murakkabligi hisoblanadi.

3.4b. Katalizatorlarning deaktivatsiyasi va regeneratsiyasi

Seolit katalizatorlarining sanoat sharoitida uzoq muddat ishlashi ularning deaktivatsiya jarayonlariga chidamliligi bilan bevosita bog‘liq. Deaktivatsiyaning asosiy sabablari qatoriga koks hosil bo‘lishi (og‘ir uglevodorod qoldiqlarining g‘ovak va sirtida cho‘kishi), gidrotermal degradatsiya (yuqori haroratda suv bug‘i ta'sirida karkasning qisman buzilishi va Al ning karkasdan chiqib ketishi) hamda zaharlanish (oltingugurt, azot birikmalari yoki og‘ir metallarning faol markazlarni bloklashi) kiradi. Koks hosil bo‘lishi ayniqsa kichik g‘ovakli va tor kanalli seolitlarda (masalan, ZSM-5 ning kesishuv nuqtalarida) tezroq kechadi, chunki hosil bo‘lgan yirik molekullar kanaldan chiqib keta olmay, uni to‘siq qo‘yadi.

Deaktivatsiyalangan katalizatorni tiklash (regeneratsiya) odatda kislorod muhitida 500-600°C haroratda yondirish (koksni yoqib yuborish) yo‘li bilan amalga oshiriladi. Bunday termik regeneratsiya bir necha marta takrorlanishi mumkin, biroq har bir sikl gidrotermal ta'sir tufayli karkasning bir oz buzilishiga olib keladi, shu sababli sanoat katalizatorlari uchun maksimal regeneratsiya sikllari soni cheklangan bo‘ladi. Ierarxik va nanokristall seolitlar o‘zlarining kengroq diffuziya yo‘llari tufayli koks hosil bo‘lishiga kamroq moyil bo‘lib, an'anaviy mikrog‘ovakli seolitlarga nisbatan uzoqroq xizmat muddatiga ega bo‘ladi.

3.5. Amaliy tavsiyalar

O‘tkazilgan tahlil asosida seolit tanlashda quyidagi tavsiyalar berilishi mumkin: yuqori haroratli va kuchli kislotalik talab qiluvchi jarayonlar (kraking, izomerizatsiya) uchun o‘rta Si/Al nisbatiga ega, izolyatsiyalangan Al markazli seolitlar (H-ZSM-5, USY) tanlanishi kerak; katta molekullali substratlar bilan ishlashda kengroq g‘ovakli seolitlar (Y-seolit, morden) afzal ko‘riladi; gaz quritish va suv yumshatishda past Si/Al nisbatiga ega gidrofil seolitlar (A-seolit, Na-klinoptilolit) tavsiya etiladi; ekologik tozalash (SCR, VOC ushlab) uchun esa metall bilan modifikatsiyalangan o‘rta g‘ovakli seolitlar eng samarali hisoblanadi.

3.5.1. Katalizator loyihalashda hisobga olinadigan asosiy mezonlar

Amaliy katalizator yoki adsorbent tanlashda quyidagi asosiy mezonlar hisobga olinishi lozim: birinchidan, jarayon harorati va bosim sharoitlariga mos termik va gidrotermal barqarorlik; ikkinchidan, ishtirok etuvchi molekullarning kinetik o‘lchamiga mos g‘ovak geometriyasi, bu shakl-selektivlikni ta'minlaydi; uchinchidan, talab qilinadigan kislotalik kuchi va turi (Bryonsted yoki Lyuis), bu reaksiya mexanizmiga bog‘liq; to‘rtinchidan, katalizatorning mexanik mustahkamligi va abraziyaga chidamliligi, ayniqsa suyultirilgan qatlamli reaktorlarda (FCC) ishlatilganda; beshinchidan, katalizatorning tannarxi va uni regeneratsiya qilish imkoniyati, bu jarayonning umumiy iqtisodiy samaradorligini belgilaydi.

Bundan tashqari, sanoat sharoitida katalizatorni tayyorlashda uni bog‘lovchi moddalar (binder, odatda alyumina yoki bentonit gili) bilan aralashtirib granulalash amaliyoti keng tarqalgan, chunki toza seolit kukuni sanoat reaktorlarida qo‘llash uchun yetarli mexanik mustahkamlikka ega emas. Bog‘lovchi moddanning turi va miqdori ham yakuniy katalizatorning umumiy g‘ovak strukturasini, diffuziya xususiyatlari va mexanik mustahkamligiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatadi, shu sababli granulalash retsepturasini ishlab chiqish katalizator loyihalashning muhim bosqichlaridan biri hisoblanadi.

Mahalliy sharoitda, xususan O‘zbekistonda mavjud tabiiy klinoptilolit zahiralarini kislota bilan faollashtirish va kerakli kation shakliga o‘tkazish orqali arzon adsorbent va yordamchi katalizatorlar ishlab chiqarish istiqbolli yo‘nalish hisoblanadi, bu esa sintetik seolitlarni import qilishga bo‘lgan ehtiyojni qisman kamaytirishi mumkin.

Iqtisodiy nuqtai nazardan, sintetik seolitlarning yuqori narxi asosan shablon moddalar va energiya sarfi ko‘p bo‘lgan gidrotermal sintez bosqichi bilan bog‘liq, shu sababli oddiyroq ikkilamchi modifikatsiya (ion almashinuvi, kislota bilan faollashtirish) orqali tabiiy xomashyodan olinadigan mahsulotlar bir qator adsorbsiya va yengil kataliz vazifalari uchun iqtisodiy jihatdan ancha maqbul muqobil hisoblanadi. Shu bilan birga, yuqori selektivlik va uzoq xizmat muddati talab qilinadigan yirik sanoat jarayonlarida (FCC, MTG) sintetik seolitlarning yuqori narxi ularning yuqori samaradorligi va barqarorligi bilan oqlanadi.

3.6. Gaz ajratish jarayonlarida qo‘llanilishi

Seolitlarning molekulyar elak xususiyati ularni gaz aralashmalarini ajratish jarayonlarida masalan, havodan azot va kislorodni ajratish (bosim tebranishli adsorbsiya, PSA texnologiyasi), tabiiy gazdan karbonat angidrid va suv bug‘ini chiqarish, shuningdek vodorodni tozalash jarayonlarida muhim ahamiyatga ega qiladi. PSA jarayonida X-seolit (Ca- yoki Li-almashtirilgan) azotni kislorodga nisbatan selektiv adsorbsiyalaydi, chunki azot molekulasini kvadrupol momentga ega bo‘lib, seolitning kuchli elektrostatik maydoni bilan kuchliroq o‘zaro ta’sirlashadi, natijada kislorod boyitilgan gaz oqimi hosil bo‘ladi.

Tabiiy gazni quritish va tozalashda 3A va 4A tipidagi molekulyar elaklar suv molekulasini metan va boshqa uglevodorodlardan selektiv ajratish uchun qo‘llaniladi, chunki suv molekulasining kinetik diametri (0,265 nm) ushbu seolitlarning g‘ovak diametridan kichik bo‘lib, u osongina g‘ovakka kirib, adsorbsiyalanadi. Bunday adsorbsion quritish usuli sanoatda glikol bilan quritishga qaraganda yuqori quritish darajasini (suv miqdorini millionda bir ulushgacha kamaytirish) ta‘minlaydi.

XULOSA

1. Seolitlarning katalitik faolligi va adsorbsion sig‘imi ularning karkas topologiyasi, Si/Al nisbati, kation tarkibi va kislotalik markazlar tabiati bilan bevosita bog‘liq ekanligi aniqlandi.

2. Gidrotermal sintez va shablon usuli sintetik seolitlarni tartiblangan g‘ovak strukturasini olish imkonini beradi, ion almashinuvi va dealyuminlash esa olingan seolitning kislotalik va barqarorlik xususiyatlarini maqsadli boshqarish vositasi hisoblanadi.

3. Bryonsted kislotalik markazlarining kuchi Al atomlarining karkasdagi izolyatsiyalanganlik darajasiga bog‘liq bo‘lib, bu omil seolit sintezi va modifikatsiyasida hisobga olinishi zarur.

4. Y-seolit eng yuqori solishtirma sirt yuzasi va adsorbsion sig‘imga ega bo‘lsa, ZSM-5 o‘zining shakl-selektiv kanal geometriyasi hisobiga aromatik sintez jarayonlarida ustunlikka ega.

5. Hidrofil (past Si/Al) va gidrofob (yuqori Si/Al) seolitlar mos ravishda qutbli va noqutbli adsorbatlarni selektiv ravishda ajratish imkonini beradi, bu xususiyat gaz ajratish va tozalash texnologiyalarida keng qo‘llaniladi.

6. Tabiiy seolitlarni kislota bilan faollashtirish va kation almashinuvi orqali modifikatsiyalash mahalliy xomashyo negizida arzon katalizator va adsorbentlar ishlab chiqarish imkonini beradi.

Umuman olganda, katalitik faol seolitlarni olish va ularning adsorbsion-katalitik xususiyatlarini maqsadli boshqarish zamonaviy kimyo texnologiyasining muhim yo‘nalishlaridan biri bo‘lib qolmoqda. Sintez va modifikatsiya usullarini to‘g‘ri tanlash orqali aniq texnologik vazifaga mos struktura-xossa kombinatsiyasiga ega materiallarni loyihalash mumkin, bu esa energiya va xomashyo resurslarini tejash, mahsulot sifatini oshirish hamda ekologik yukni kamaytirish imkonini beradi.

Kelgusi tadqiqotlar doirasida ierarxik va nanokristall seolitlarning sanoat miqyosida arzon va takrorlanuvchan sintez texnologiyasini ishlab chiqish, shuningdek mahalliy tabiiy xomashyo negizida olinadigan modifikatsiyalangan seolitlarning turli sanoat jarayonlaridagi (gaz tozalash, chiqindi suvlarni tozalash, yengil katalitik jarayonlar) uzoq muddatli barqarorligini sinovdan o‘tkazish maqsadga muvofiq deb hisoblanadi. Bunday tadqiqotlar natijasi mahalliy kimyo va neft-gaz sanoati korxonalarida import o‘rnini bosuvchi materiallarni joriy etishga xizmat qiladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Ruthven D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: Wiley, 1984. 433 p.

2. Baerlocher C., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.

3. Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions // Chemical Reviews. — 1995. — Vol. 95, №3. — P. 559-614.

4. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // Solid State Ionics. — 2000. — Vol. 131. — P. 175-188.

5. Vermeiren W., Gilson J.P. Impact of zeolites on the petroleum and petrochemical industry // Topics in Catalysis. — 2009. — Vol. 52. — P. 1131-1161.

6. Dyer A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves. — Chichester: Wiley, 1988. — 149 p.

7. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Zeolite Science and Technology. — New York: Marcel Dekker, 2003. — 1204 p.

8. Sing K.S.W. Reporting physisorption data for gas/solid systems // Pure and Applied Chemistry. — 1985. — Vol. 57, №4. — P. 603-619.
9. Cundy C.S., Cox P.A. The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development // Chemical Reviews. — 2003. — Vol. 103, №3. — P. 663-702.
10. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.D. Natural Zeolites. — Chichester: Ellis Horwood, 1992. — 295 p.
11. Mumpton F.A. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 1999. — Vol. 96. — P. 3463-3470.
12. Xoshimov A.A. va boshqalar. O‘zbekiston tabiiy seolitlarining fizik-kimyoviy xossalari va ulardan foydalanish yo‘nalishlari // O‘zbekiston kimyo jurnali. — 2019. — №3. — B. 45-52.