

زئولیت‌های سنتزی

• جرج ت. کر

در سی سال گذشته، کانیهای متخلخل موسوم به زئولیت که به دست بشر ساخته شده‌اند دیدگاههای صنعت نفت را دستخوش انقلاب کرده‌اند. کاوش برای شکلهای جدیدی که دارای کاربرد تجاری باشد به سرعت ادامه دارد.

که به مقادیری بیش از غالب مواد بلورین دیگر تهیه می‌شوند. درحقیقت، برخی از زئولیت‌های سنتزی در دیدگاههای صنعت نفت انقلابی پدید آورده‌اند. به عنوان نمونه تولید جهانی بنزین به روش کراکینگ کاتالیزوری، یاشکستن مولکولهای بزرگ هیدروکربنهای نفت، در حال حاضر به فعالیت کاتالیزوری زئولیتها وابسته است. نفت خام بر اثر تقطیر ابتدا به گستره‌ای از اجزاء شامل فراورده‌های سبک از قبیل متان، پروپان و بنزین (که از مولکولهای کوچک تشکیل شده‌اند) تا فراورده‌های سنگین از قبیل نفت گاز و قطران (که از مولکولهای بزرگتر تشکیل شده‌اند) تفکیک می‌شود. سپس به طور مستمر مولکولهای نفت گاز شکسته می‌شوند و چیزی را که معروف به بنزین سنتزی است تشکیل می‌دهند (شکل ۱).

کاتالیزورهای زئولیتی ۱۰ تا ۲۰ درصد بنزین اضافی نسبت به مقداری که کاتالیزورهای قبلی پدید می‌آوردند تولید می‌کنند و این کار را با پاکیزگی بیشتر و دردمای پایین‌تر انجام می‌دهند و به این ترتیب در مصرف انرژی برای عمل مزبور صرفه جویی می‌شود. بنابراین تعجبی ندارد که کاوشگران به یافتن شکلهای جدیدی که از لحاظ تجاری دارای خصوصیت‌های قابل بهره‌برداری باشند ادامه دهند.

هر زئولیت بر اساس اختلافهای ساختاری در واحد سلولی اش از دیگر زئولیتها متمایز می‌شود. منظور از واحد سلولی، کوچکترین گروه اتمهاست که کلیه خواص شیمیایی و فیزیکی یک بلور را نشان می‌دهد. چارچوب هر واحد سلولی زئولیت از واحدهای بنیادی چهاروجهی تشکیل شده است که می‌توانند میان خود ترکیبهای متنوعی ترتیب دهند (شکل ۲).

اتهای اکسیژن چهار رأس چهاروجهی را به وجود می‌آورند. این اتمها با یکدیگر پیوند محکم دارند و یک اتم سیلیسیم (Si) یا آلومینیم (Al) را در بر می‌گیرند. اکسیژن هر رأس میان دو چهار وجهی مشترک است به گونه‌ای که می‌توان گفت اتم سیلیسیم یا آلومینیم محصور در قفس چهاروجهی از طریق یک اکسیژن واسطه

در سال ۱۷۵۶ کرونستت^۱، کانی شناس سوئدی متوجه این نکته اعجاب‌آور شد که چنانچه برخی کانیها را به اندازه کافی گرم کنیم، همانند حالت جوشیدن حباب تولید می‌کنند. او این مواد را زئولیت نامید. این نام از کلمات یونانی زئو^۲ به معنی جوشیدن و لیتوس^۳ به معنی سنگ گرفته شده است. از آن پس حدود چهل زئولیت کانی یا طبیعی کشف شد.

تجزیه‌های شیمیایی و ساختاری نشان داده‌اند «سنگهای جوشنده» که اینک معلوم شده است عمدتاً حاوی سیلیسیم، آلومینیم و اکسیژن‌اند و می‌توانند مجموعه‌ای از عناصر دیگر را در خود جای دهند، بلورهای بسیار متخلخل باشکله‌ای از مجاری زیر میکروسکوپی هستند. این مجاری حاوی آب می‌باشند (که موجب بروز حباب در دماهای بالا می‌گردد)، اما به وسیله گرم کردن توأم با عملیات دیگر می‌توان بدون برهم زدن ساختار بلور آب آن را حذف کرد. زئولیت‌های بدون آب برای منظورهای بسیار، از جمله به عنوان غریبال مولکولی، مورد استفاده قرار می‌گیرند. غریبال مولکولی «صافیهای معکوس» هستند که بر عکس صافیهای متداول مولکولهای نسبتاً کوچک را در خود نگه می‌دارند و مولکولهای بزرگتر را بدون ممانعت عبور می‌دهند.

در آغاز قرن بیستم ویژگیهای غیر متعارف زئولیتها، شیمیدانان را به کوشش برای سنتز این بلورها برانگیخت. بسیاری از آنان حتی به ابداع ساختارهایی که در طبیعت وجود نداشت توفیق یافتند. در حال حاضر شکلهای سنتزی آن، چنان از لحاظ تجاری مهم شده‌اند

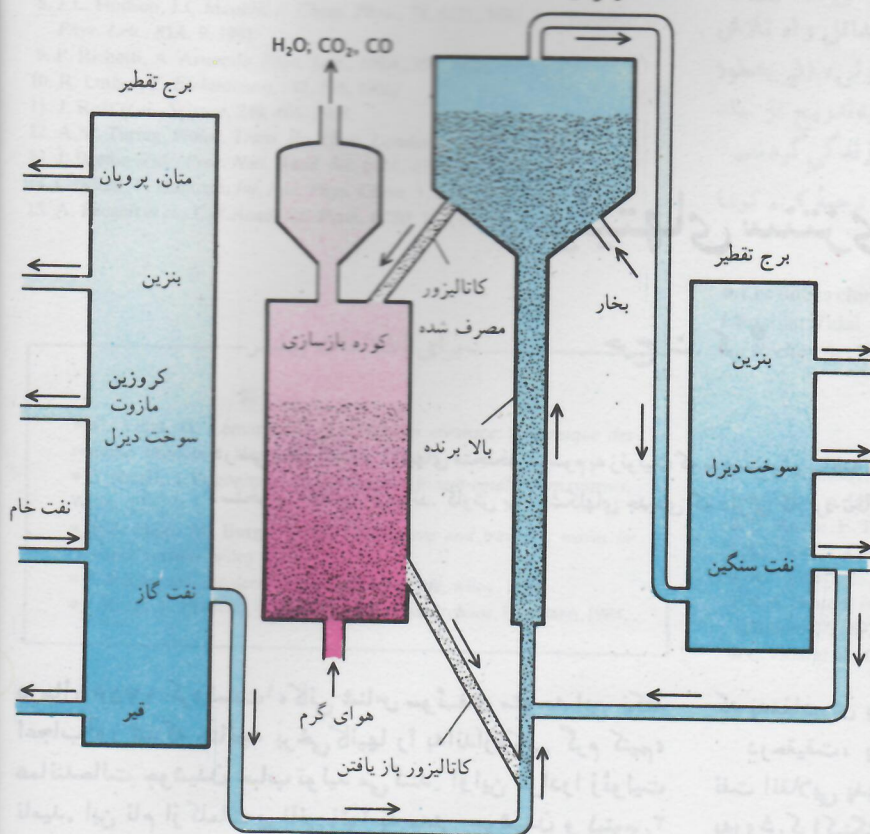
• جرج کر (George T. Kerr) در سال ۱۹۵۲ از دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا موفق به اخذ دکترای شیمی آلی شد و از سال ۱۹۵۶ تا زمان بازنشستگی (۱۹۸۵) در مؤسسه پژوهش و گسترش موبیل تمام کوشش خود را صرف بررسی و سنتز زئولیتها کرد. وی در حال حاضر عضو هیئت ویراستاران مجله زئولیتهاست.

1. Baron Axel F. Cronstedt

2. Zeo

3. lithos

نفت گاز کراکینگ شده



شکل ۱. برای تولید بنزین و سایر فراورده‌ها به روش کراکینگ کاتالیزوری یا شکستن هیدروکربنها از بلورهای زئولیت استفاده می‌شود. در این روش نفت خام تقطیر می‌شود و به مجموعه‌ای از فراورده‌ها شامل متان (که مولکولهای کوچک است) تا قطران (که مولکولهای درشت دارد) تبدیل می‌گردد. برخی از فراورده‌ها در سمت چپ نام برده شده‌اند. بخش نفت گاز بر اثر تماس با ذرات گرم (نقطه‌چینه‌ها) حاوی زئولیت لیند ۷ تبخیر می‌شود. بخار حاصل همراه با ذرات در ستونی که بالا برنده نامیده می‌شود بالا می‌رود. در آنجا هیدروکربنها (که در خلل و فرج زئولیت منتشرند) شکسته می‌شوند. در بالای ستون بالا برنده، بخار از درون برج تقطیر عبور می‌کند و اجزای حاصل را برحسب ابعادشان تفکیک می‌نماید. در این تفکیک مولکولهای سبکتر (بنزین)، مولکولهای سنگینتر (سوخت دیزل) و نفت سنگین که بخشی از آن بازگشت داده می‌شود ملاحظه می‌گردد. در حین کار، ذرات کاتالیزور مصرف شده نیز بازگشت داده می‌شوند. برای زدودن هیدروکربنها از ذرات از بخار استفاده می‌شود. در کوره بازسازی، باقیمانده کربنی که کک نامیده می‌شود توسط هوای داغ می‌سوزد.

به جذب مولکولهای آب که فاقد بار الکتریکی کلی ولی قطبی هستند کمک می‌کنند. مولکولهای قطبی در یک انتها اندکی منفی و در انتهای دیگر اندکی مثبت‌اند. به‌هرحال کاتیونها جزء چارچوب نیستند و در شرایط مساعد می‌توانند با کاتیونهای دیگر جایگزین شوند. این جایگزینی اثری بر ساختار بلورین ندارد.

احتمالاً امکان تبادل یونی زئولیت‌های کانی، نخستین خاصیت مهم تجارتي این مواد بود که می‌باید شناخته می‌شد. کشف این ویژگی در اواسط دهه ۱۸۵۰ سرانجام منجر به استخراج کانیهای مزبور به‌عنوان سختی گیر آب گردید. یونهای کلسیم و منیزیم موجب سختی آب می‌شوند، یعنی وجود آنها در آب موجب کف نکردن صابون می‌گردد. هنگامی که چنین آبی از زئولیت دارای کاتیون سدیم عبور داده شود، زئولیت، سدیم از دست می‌دهد و به‌ازای هر دو اتم سدیم که تسلیم کرده یک یون کلسیم یا منیزیم دریافت می‌کند. (نظر به اینکه آلومینیم موجود در زئولیتها تحت تأثیر آب اسیدی لوله کشی قرار می‌گیرد عموماً به‌جای زئولیت‌های سختی گیر آب مواد مقاوم‌تر در برابر اسید به کار برده می‌شود). به‌عنوان کار برد دیگر، زئولیت کانی کلینوپتیلولیت^۱ در زمره تبادله‌گرهای یونی برای گرفتن عناصر رادیواکتیو از فاضلاب هسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد.

با هر یک از اتمهای محبوس در چهار وجهیهای چهار گانه حول خود ارتباط دارد. یک قانون طبیعی معروف به قاعده لوونشتاین^۱ از مشارکت دواتم آلومینیم در یک اکسیژن مانع به‌عمل می‌آورد، بنابراین تعداد اتمهای آلومینیم در یک واحد سلولی همواره کمتر یا حداکثر برابر تعداد اتمهای سیلیسیم است.

در حقیقت، اتمهای آلومینیم قبل از ملحق شدن به چارچوب، به صورت یونهایی هستند که هر یک تعداد سه الکترون اصلیشان را از دست داده‌اند. در نتیجه به‌سهولت می‌توانند الکترونهای تحویلی توسط سه اتم اکسیژن پیوند شده‌شان را در خود جای دهند، ولی الکترون تحویلی اکسیژن چهارم به اتم آلومینیم بار منفی یا آنیونی می‌دهد. این بار منفی به وسیله کاتیون یا یونی با بار مثبت که فلزی قلیایی یا عنصری از گروههای قلیایی خاکی در جدول تناوبی است متوازن می‌شود. این کاتیون عموماً در حالت اول سدیم (Na^+) یا پتاسیم (K^+) و در حالت دوم کلسیم (Ca^{2+}) یا منیزیم (Mg^{2+}) است. کاتیونها در مجاری بلور نزدیک آنیون قرار می‌گیرند. قطر این مجاری در کانیهای طبیعی از حدود ۲٫۵ آنگسترم در سودالیت^۲ تا ۸ آنگسترم در فوجازیت^۳ می‌باشد.

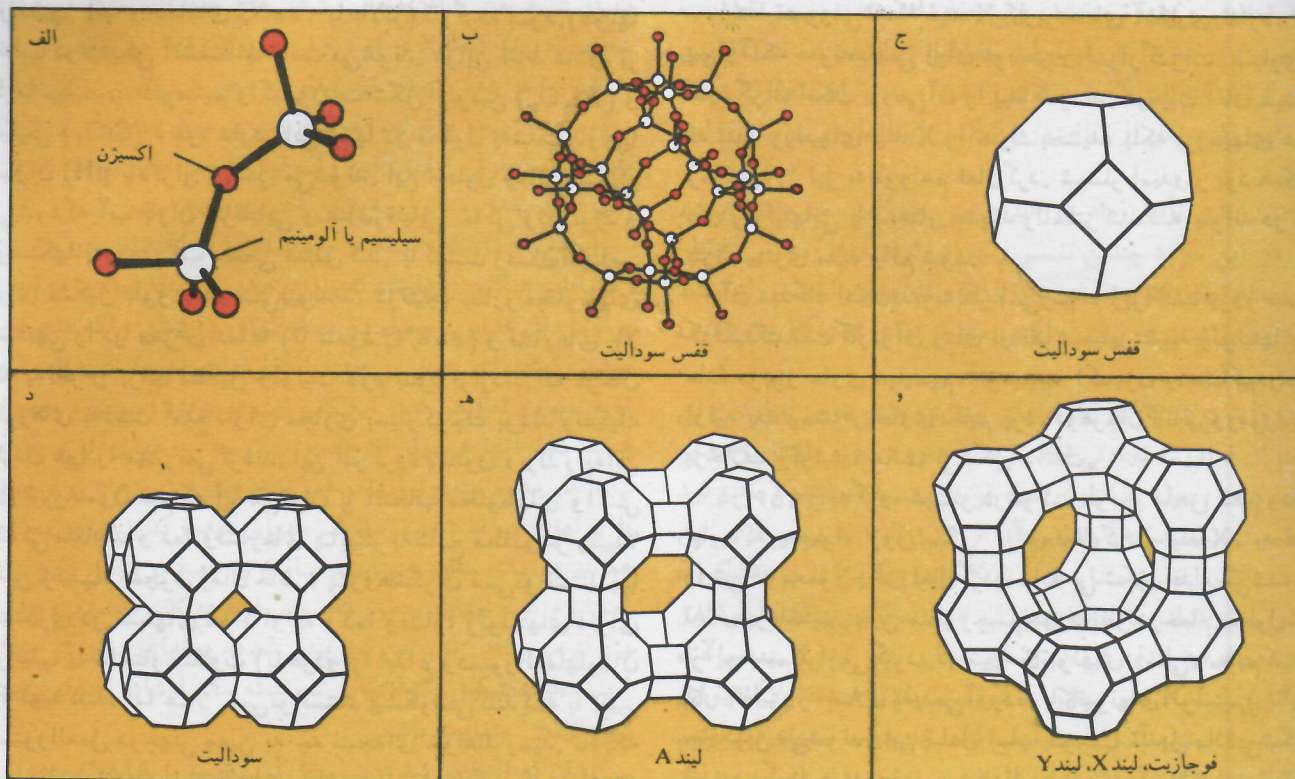
کاتیونها در بسیاری از اعمال زئولیتها نقشی مهم ایفا می‌کنند و

1. Loewenstein's rule

2. sodalite

3. faujasite

1. Clinoptilolite



به هم مربوط می کنند، به گونه ای که هر کتچ یک اتم آلومینیم یا سیلیسیم را نمایش می دهد و منصف هر خط یک اتم اکسیژن را ارائه می نماید. در تمام ساختارهایی که در اینجا نشان داده شده است قفسهای سودالیت وجود دارد: خود سودالیت (د)، بلور سنتزی لیند A (هـ) و گروهی از بلورهای با ساختار مشابه، از جمله فوجازیت و زئولیت های سنتزی لیند X و لیند Y (و).

شکل ۲. چارچوب زئولیتها از واحدهای ساختمانی چهار وجهی تشکیل شده است: در برخی حالات «قفس سودالیت» وجود دارد. چهار رأس چهار وجهی توسط اتمهای اکسیژن (نارنجی) اشغال شده و یک اتم سیلیسیم یا آلومینیم (آبی رنگ) در مرکز آن قرار گرفته است (الف): هر اکسیژن میان دو چهار وجهی مشترک است. در ارائه قفس سودالیت که مشتمل بر ۲۴ چهار وجهی می باشد (ب): و در زئولیتها به طور اعم، اتمهای گوی مانند معمولاً حذف شده اند (ج): خطوط مستقیم مراکز دو چهار وجهی را

شگفت انگیزترین بررسیهای اولیه زئولیت های سنتزی که در عین حال بررسیهای اصولی بودند توسط بارر^۱ در کالج سلطنتی لندن انجام گرفت. کوششهای وی در اواخر دهه ۱۹۳۰ و بعد از آن منجر به تهیه تعدادی از ساختارهای زئولیتی مشابه کانیهای طبیعی گردید و نیز امکان سنتز تعداد کمی از ساختارهایی را که در طبیعت شناخته نشده بود فراهم ساخت.

کار بارر مستقیماً به تولید فراورده های دارای ارزش تجاری منتهی نگردید، ولی کاوشگران بخش لیند مؤسسه یونیون کارباید را در ۱۹۴۸ به اقدامی برانگیخت که تبدیل به بررسیهای جنجالی سنتز زئولیت شد. مؤسسه مزبور در آن زمان دست اندر کار جدا کردن اجزای هوا از طریق تقطیر بود و در این ارتباط میلیون^۲ و برک^۳ می اندیشیدند که آیا غربالهای مولکولی می توانند این وظیفه را به نحو مؤثرتری انجام دهند*.

آنان بر اساس روش تجربی بارر به کار پرداختند. بارر با مخلوطهای واکنش و شرایطی همانند شرایط تشکیل زئولیت های معدنی (یعنی

در سال ۱۹۳۲ مک بین^۱ از دانشگاه استنفورد توجهش را به ویژگی دیگر زئولیتها، که خاصیت صافی مانند آنها بود، معطوف داشت. ملاحظه شد که زئولیت کابازیت^۲ بخار مولکولهای نسبتاً کوچک آب، فرمیک اسید، متیل الکل و اتیل الکل را جذب می کند و در خود نگه می دارد ولی مولکولهای بزرگتر استون، اتر یا بنزن را جذب نمی کند. مک بین دریافت که جذب انتخابی تحت تأثیر ابعاد خلل و فرج بلور می باشد و هم او بود که اصطلاح غربال مولکولی را عنوان کرد. خاصیت غربال مولکولی بودن کابازیت در مانعت از ورود آلوده کننده هایی از قبیل گاز گوگرد دیوکسید و از طریق دودکشها به جو مورد بهره برداری قرار گرفته است.

در سالهای بعد از ۱۹۳۲ زئولیت های طبیعی کاربردهای دیگری یافتند. مثلاً می توانند نمگیرها یا عوامل خشک کننده ارزنده ای باشند، یعنی هنگامی که آبشان گرفته شود به سرعت آب یا سایر سیالهای قطبی را از محیط خود جذب می کنند. در نیم قرن گذشته از زئولیت های طبیعی کمتر از انواع سنتزی آنها بهره برداری شده است، علت این امر این بوده است که برای سالهای متمادی تصور می شد انواع طبیعی این ترکیبات ندارند. اکنون به نظر می رسد که برخی زئولیت های طبیعی واقعاً فراوان اند و بدین ترتیب مجدداً توجه به آنها فزونی یافته است.

1. Richard M. Barrer 2. Robert M. Milton 3. Donald W. Breck

* نگاه کنید به

"Molecular sieves" by Breck and Smith, *Scientific American*, January 1959.

1. James W. McBain

2. Cheabazite

1. Cl

در حضور آب و دماهای 100°C یا بالاتر) کار کرده بود. رسوبها اغلب در نزدیکی آتشفشانها یافت می‌شوند. در این نقاط علاوه بر گرما سیلیسیم، آلومینیم و اکسیژن به شکل آلومین (Al_2O_3) و سیلیس (SiO_2) وجود دارد. این کانیها در محلول به شدت بازی یا سوزان (pH بالاتر از ۹) حل می‌شوند. این محلول زمانی تشکیل می‌شود که آب باران فلزقلیایی و عناصرقلیایی خاکی را بشوید و از سنگها به درون آب سطحی منتقل کند. با گذشت زمان، عناصر برای تشکیل بلور به هم می‌پیوندند. در نتیجه بارر مخلوطهای مشابهی را در معرض دماها (تا حدود 400°C) و فشارهای بالا که به نظرش برای تشکیل ژئولیت لازم بود قرار داد. به هر حال بلورهای به دست آمده دارای مجاری بسیار کوچک بودند و تفکیک کردن هوا را میسر نمی‌کردند. این امر گروه میلتن و برک را به این کاوش رهنمون شد که آیا می‌توان با انتخاب مخلوطهای واکنش اندکی متفاوت و دما و فشارهای پایینتر به نتایج مطلوبتر رسید؟ بدین ترتیب، همچون زمان حاضر، پژوهشگران می‌توانستند با دستکاری در نسبتهای مواد اولیه و دما و فشار، ژئولیتهای دارای ترکیب یا ساختار متفاوت (یا هر دو) را ابداع و دستورالعملهایشان را تهیه کنند، اما عملاً نمی‌توانستند پیشگویی کنند که با تغییر دستورالعمل درجهتی معین به چه نتیجه‌ای خواهند رسید. تا آنکه سرانجام میلتن و برک ژئولیتی ساختند که ساختاری جدید داشت، آنان جسم مزبور را لیند A نامیدند (شکل ۲).

لیند A، که فقط حاوی کاتیونهای سدیم بود، در آغاز برای تفکیک اجزای هوا مؤثر نبود ولی هنگامی که یونهای سدیم مسدود کننده مجرا به نسبت دوبه یک با کاتیون کلسیم جایگزین شدند، بلوردگرگون شده برای جدا سازی نیتروژن و اکسیژن کاملاً مناسب گردید. همچنین معلوم شد که شکل کلسیمی لیند A می‌تواند مولکولهای برخی هیدروکربنهای ناخواسته را از بنزین بگیرد.

بنزین طبیعی جدا شده از نفت خام حاوی هیدروکربنهای متنوعی است که از لحاظ ابعاد مولکولی مشابه اند ولی از نظر شکل تفاوت دارند. برخی از آنها مولکولهای زنجیری خطی هستند، در حالی که سایرین حلقه‌ای یا دارای انشعاب می‌باشند. بخش زنجیری خطی به حالت انفجاری تر می‌سوزد یا به عبارت دیگر «ضربه» می‌زند و بنا بر این عملکردیکنواخت موتور را مختل می‌کند. شکل کلسیمی لیند A هیدروکربنهای زنجیری خطی را جذب می‌کند و محصولی با کیفیت بهتر به جای می‌گذارد.

ژئولیت جدید ابتدا در اواسط دهه ۱۹۵۰ به طور تجارتي مورد استفاده قرار گرفت و هم اکنون کاربرد آن در جدا کردن اجزای هوا و بهسازی بنزین ادامه دارد. لیند A به عنوان نمگیر نیز مورد مصرف بوده است (به عنوان مثال برای حذف آب از سیستمهای ترمز هیدرولیک کامیونها و اتوبوسها).

تقریباً در همان زمانی که کارکنان یونیون کار باید لیند A را تکامل بخشیدند، لیند X را نیز تولید کردند. لیند X نخستین ژئولیتی است که به عنوان کاتالیزور کاربرد تجارتي دارد. این ماده همانند فوجازیت معدنی کمیاب دارای ساختاری با خلل و فرج بزرگ است اما نسبت سیلیسیم به آلومینیم متفاوتی دارد. لیند X راسی توان مانند لیند A به طور مستقیم و تنها به صورت کاتیون سدیم آن سنتز کرد.

ابتدا تصور می‌شد که لیند X کاربردهای آشکاری ندارد، اما پس از آنکه نمونه‌هایی از آن در دسترس قرار گرفت بسیاری از کشاورزان امکان بررسی آن را پیدا کردند. در میان آنان شیسler^۱ نه تنها بررسیهای لیند X را تحریک بخشید، بلکه بررسیهای عمیق ژئولیتها را نیز به طور اعم فعال کرد. شیسler امیدوار بود همکاران وی ژئولیتهایی با ساختار جدید را سنتز کنند که بتواند در تهیه بنزن سنتزی مفید واقع شود.

آن دیدگاه امکان پذیر به نظر می‌رسید، زیرا کاتالیزور مسئول کراکینگ نفت گاز در آن زمان از نظر شیمیایی شبیه ژئولیتها بود. ماده مزبور حاوی سیلیسیم، آلومینیم، اکسیژن و دست کم در حالت اولیه بعد از سنتز حاوی سدیم بود. در هر حال کاتالیزور مورد بحث برخلاف ژئولیتها حالت بی شکل داشت.

در ۱۹۵۶ به گروه شیسler در شرکت موبیل ملحق شدم و دیدی نیاید که به همراه روزینسکی^۲ برای فعال کردن لیند X، به همان روشی که معمولاً برای فعال کردن ماده بی شکل اقدام می‌شد، به تلاش پرداختیم. بدین منظور جسم مورد نظر در حمام محلول غنی از آلومینیم قرار می‌گیرد، در نتیجه کاتیونهای «سمی» سدیم که در کار کاتالیزور اختلال پدید می‌آورند با کاتیونهای آلومینیم (Al^{3+}) جایگزین می‌شوند. این تبادل اساساً موجب تبدیل ماده بی شکل به اسید می‌گردد و بدین ترتیب یونهای هیدروژن (H^+) یا پروتونهای منفرد تولید می‌شود، این حالت اسیدی برای کراکینگ کاتالیزوری هیدروکربنها الزامی است، گرچه هنوز دقیقاً نحوه واکنش میان پروتونها و مولکولهای هیدروکربنها روشن نشده است. (ظاهراً هنگامی که کاتیونهای آلومینیم گروههای (OH^-) را از آب موجود در نفت گاز جدا می‌کنند، یونهای هیدروژن حاصل می‌شوند.)

به نظر می‌رسید که استفاده از حمام محلول آلومینیم در مورد ژئولیت نظر جالبی باشد، ولی اقدام مزبور صرفاً مجاری آن را مسدود کرد، بعدها همکارانمان بورگت^۳ و هارت^۴ نیز تصمیم گرفتند با مسئله فعال کردن، درگیر شوند. تقریباً در همان زمان یادآور شدم که یونهای خاکی نادر سریم (Ce) که همانند کاتیونهای آلومینیم دارای بار $+3$ می‌باشند، می‌توانند با یونهای سدیم در لیند X مبادله شوند و در نتیجه پیشنهاد کردم که در مورد انجام آن تبادل اقدام کنند.

هارت به کاری که تصور می‌کرد آزمایش پیشنهاد شده است پرداخت، گرچه معلوم شد ماده‌ای را که به عنوان سریم خالص خریده بود برجسپ نادرست داشت و در واقع حاوی مخلوطی از عناصر خاکی نادر بود. به هر حال این اشتباه قابل اهمیت نبود زیرا سرانجام تجزیه مزبور به تولید کاتالیزوری بسیار فعال منجر گردید. متأسفانه آن ماده عملاً موجب کراکینگ شدید هیدروکربنها می‌گشت و به جای تولید بنزین، متان و سایر هیدروکربنهای سبک را تولید می‌کرد.

روزینسکی و پلانک با این پیشنهاد که بخار دادن ژئولیتهای خاکی نادر ممکن است فعالیت کاتالیزوری آنها را تا رسیدن به حد مطلوب کاهش دهد به رفع اشکال پرداختند. (بخار دادن ممکن است

1. Robert W. Schiessler

2. Edward J. Rosinski

3. Jean M. Bourguet

4. F. David Hart

چنین فعالیتی را فزونی بخشد، ولی بخار دادن شدید موجب تخریب می شود. در ۱۹۶۲ کارما به تولید نخستین کاتالیزور بامبنای زئولیتی برای کراکینگ نفت گاز، به نام دورا بد ۵، به مقیاس تجارتي منجر شد. این ماده بیش از کاتالیزور بی شکل استاندارد، بنزین تولید می کرد.

علت دقیق تأثیر زیاد دورا بد ۵ حتی هنوز هم معلوم نشده است، ولی در این مورد چندین تفسیر وجود دارد. مثلاً "منطقی به نظر می رسد که تصور شود سیستم مجاری بزرگ و یکنواخت در زئولیت، سطح تماس بیشتری برای واکنش مولکولهای نفت گاز با پروتون عرضه می کند.

دورا بد ۵ در تاریخ زئولیت های سنتزی جای خاصی دارد، ولی به عنوان فراورده تجارتي فقط تا سال ۱۹۶۴ دوام یافت. در اواخر دهه ۱۹۵۰، برك ساختاری شبیه فوجازیت به نام لیند Y سنتز کرد که نسبت سیلیسیم به آلومینیم آن از ۱۵ تا ۳ تغییر می کرد. این نسبت بالاتر از نسبت مشابه در لیند X بود. هنگامی که پژوهشگران روشی برای تبادل کاتیونهای خاکی نادر با کاتیونهای سدیم بلور سنتز شده اولیه ابداع کردند، شکل خاکی نادر لیند Y به سرعت جایگزین لیند X شد. محتوای سیلیسیم بالاتر و متقابلاً محتوای آلومینیم پایینتر، آن را پایدارتر می کند. چارچوب اتمهای آلومینیم در کاتالیزورهای زئولیتی از اتصال ضعیفی برخوردار است، زیرا در دماهای بالا نسبت به اتمهای سیلیسیم ناپایدارترند و توسط آب مورد حمله قرار می گیرند.

در دهه ۱۹۷۰، شکل خاکی نادر لیند Y نیز با شکل جدیدی از لیند Y جایگزین شد. امروزه این نوع جدید کاتالیزور برای کراکینگ نفت گاز ارجحیت دارد، زیرا به طور محسوس پایدارتر است و هنگامی که در معرض دماهای بالا قرار می گیرد احتمال تخریب آن توسط آب کمتر می باشد.

انعطاف پذیری بیشتر این ماده، معروف به زئولیت فوق پایدار، از تغییرات چارچوب بلور که حین فرایند مرحله بعد از سنتز حاصل می شود سرچشمه می گیرد. ابتدا پژوهشگران کاتیونهای سدیم بلورهای لیند Y معمولی را با یونهای آمونیوم (NH_4^+) مورد تبادل قرار دادند و سپس بلورها را گرم کردند. گرمایش، موجب تولید گاز آمونیاک (NH_3) و خارج شدنش از بلور و بر جای گذاشتن یونهای هیدروژن می شود. به طوری که در اواسط دهه ۱۹۶۰ دریافتیم بخار دادن به این شکل هیدروژنی زئولیت، بخشی از یونهای هیدروژن را از بلور بیرون می راند و موجب می شود تعداد برابر از اتمهای آلومینیم چارچوب بلور را ترک کنند، در نتیجه هریک از آنها با هشت اتم اکسیژن مرتبط شوند و شکلی را که کاتیونهای هشت وجهی نامیده می شود به وجود آورند.

شکل ظاهری جدید دارای دو مزیت است. اتمهای آلومینیم چارچوب، به ترتیبی با اتمهای پایدارتر سیلیسیم جایگزین می شوند. همچنین خود اتمهای آلومینیم در شکل هشت وجهی نسبت به گرما و آب مقاومت می کردند. زئولیت بخار دیده حتی با از دست دادن تعدادی از یونهای هیدروژن قادر به حفظ توانایی کاتالیزوری خود خواهد بود، زیرا کاتیونهای هشت وجهی آلومینیم نقشی

بسیار شبیه نقش کاتالیزور بی شکل را (و همانند نقش یونهای خاکی نادر در لیند X و نوع قبلی لیند Y) ایفا می کنند. در اواخر دهه ۱۹۵۰ تجربیاتی را آغاز کردیم که در اواسط دهه ۱۹۶۰ منجر به تولید زئولیت سنتزی دیگری به نام ZSM-۵ به مقیاس تجارتي گردید. این زئولیت کاربردهای متعدد دارد و اخیراً در تبدیل متانول به بنزین اهمیت یافته است.

ابداع ZSM-۵ نقطه اوج سلسله ای از اکتشافات بود. این اکتشافات هنگامی آغاز شد که من در صدد بودم تا تمام یا برخی از یونهای فلز قلیایی معمول در مخلوطهای واکنشی را که منجر به تولید زئولیت های سنتزی می شوند با کاتیونهای معروف به آمونیوم نوع چهارم تعویض کنم. این کاتیونها، یونهای آمونیوم معمولی هستند که در آنها هر چهار اتم هیدروژن توسط گروههای آلی جایگزین شده اند. منابع متداول آنها - آمونیوم هیدروکسیدهای نوع چهارم با یونهای پیوند شده توسط گروههای هیدروکسیل - در محلول همانند یونهای سدیم و پتاسیم باز قوی هستند، ولی کاتیونهای آمونیوم نوع چهارم به طور محسوس از هر دو کاتیون سدیم و پتاسیم بزرگتر می باشند. بنابراین پیش بینی شد که یونهای بزرگتر ممکن است محرک تشکیل زئولیت هایی شوند که ساختارشان از زئولیت های دیگر کاملاً متفاوت باشد.

یونی که انتخاب شد (تترامیل آمونیوم یا TMA) منتج به زئولیتی گردید که کوکوتیلو، نشان داد دارای همان ساختار بلورین لیند A می باشد، با این تفاوت که واحد سلولی اش کوچکتر از آن و نسبت سیلیسیم به آلومینیمش اندکی بالاتر از آن است. زئولیت ساخته شده را ZK-۴ نامیدیم که در آن «K» اشاره به نام هردوی ما دارد. (تقریباً در همان زمان بارر و شاگردش دنی ساختاری مشابه را که با همان کاتیونها تهیه شده بود شرح دادند.) پیشرفت کار در جهت مساعد، موجب تشویقمان گردید و از آن پس یون پیچیده تری را مورد آزمون قرار دادیم و به تهیه ZK-۵، نخستین ساختار زئولیتی واقعی که با یونهای آمونیوم نوع چهارم سنتز شده بود، توفیق یافتیم.

سپس با کمک روزینسکی و همکار دیگرمان وادلینگر یون دیگر تتراتیل آمونیوم یا TEA را مورد آزمایش قرار دادیم. زئولیت بتای حاصل موجب اعجابمان گردید، زیرا نسبت سیلیسیم به آلومینیم آن بین ۱۵ تا ۵۰ بود یعنی بالاتر از موردنیت^۳ که با نسبت ۵/۵ غنی ترین زئولیت معدنی از نظر سیلیسیم است. جسم مزبور تا حدی نیز آبگریز بود و با زئولیت های طبیعی و انواع سنتزی پیشین که به شدت آبدوست بودند تناقض فاحش داشت. سالها بعد، در ۱۹۷۶، چن^۴ دو یافته مزبور را به هم ارتباط داد. وی نشان داد که با بالا رفتن نسبت سیلیسیم به آلومینیم در زئولیتها (با کاهش لازم تعداد یونهای آلومینیم و در نتیجه کاهش کاتیونهای جذب کننده آب)، بلورها به طور فزاینده ای آبگریز می شوند. در طی سال گذشته تنها ساختار بتا که مشابهی نیز در طبیعت ندارد، کشف شد.

1. George T. Kokotailo

2. Robert L. Wadlanger

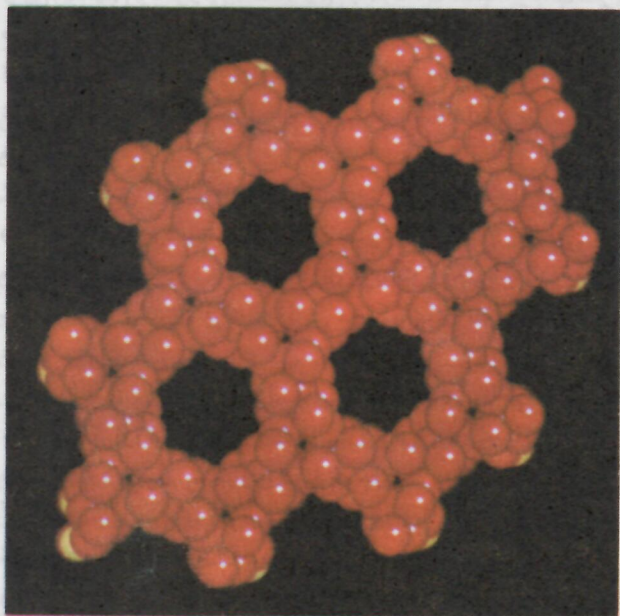
3. mordenite

4. N.Y.Chen

1. Durabead5

1. Ro

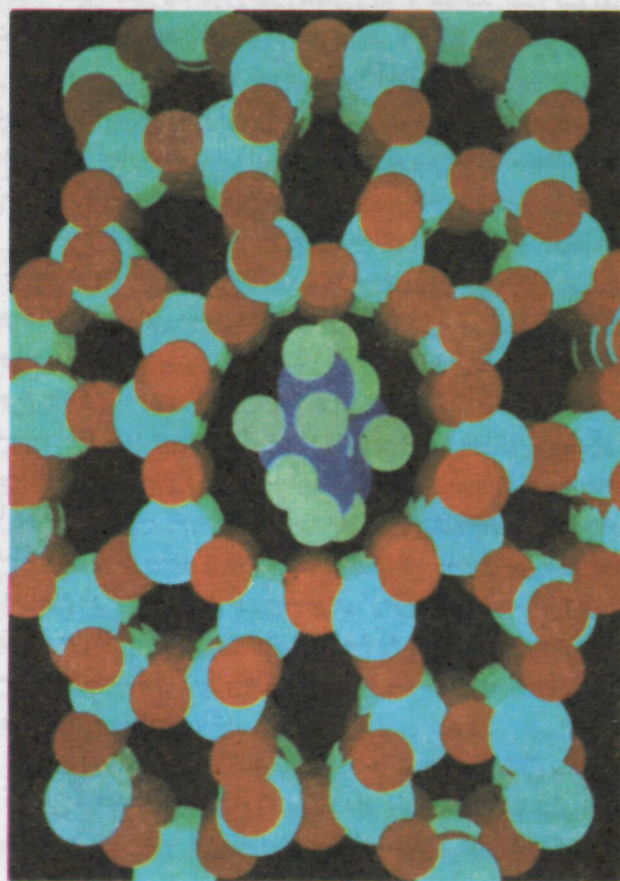
3. Je



شکل ۴. VPL-۵، بلوری که به تازگی سنتز شده، از نظر ساختاری شبیه زئولیت حقیقی است ولی چارچوبش مقدار اندکی سیلیسیم دارد و در عوض عمدتاً محتوی فسفر، آلومینیم و اکسیژن می باشد. تنها اتمهای اکسیژن (گوییهای قرمز رنگ) در این نمونه به وضوح قابل رؤیت هستند. قطر مجاری VPL-۵ حدود ۱۲ تا ۱۳ آنگسترم است که از قطر مجاری هر زئولیت شناخته شده طبیعی یا سنتزی بزرگتر می باشد. مجاری با آن اندازه می توانند هیدروکربنهای نسبتاً بزرگ را در خود جای دهند، بدین ترتیب ممکن است روزی ثابت شود که شکلهای کاتالیزوری VPL-۵ برای کراکینگ اجزای سنگینتر از نفت گاز موجود در نفت خام ارزنده می باشند.

چند سال بعد دویر^۱ و جنکینز^۲، فراتر رفتند و اقدام به تهیه انواعی از ZSM-۵ کردند که مقادیر آلومینیم آن بسیار ناچیز است. در واقع براساس تجزیه دقیق شیمیایی معلوم شد که چارچوب بعضی نمونه ها حاوی بیش از ۹۹٫۹۹ درصد سیلیس خالص می باشد. برخی از این بلورهای شدیداً آبگریز در فهرست موادی که آلودگیهای هیدروکربنی را از آب می زدایند قرارداد شده اند.

در نخستین بررسی ممکن است تصور شود که محتوای ناچیز اتمهای آلومینیم و تعداد اندک کاتیونهای زئولیتهای ZSM-۵ مانع عملکردشان به عنوان کاتالیزور مؤثر می شود. در حقیقت اولسن^۳، لگو^۴، و هاگ^۵، نشان دادند که در شکل هیدروژنی ZSM-۵ (که مشابه شکل هیدروژنی لیند Y بحث شده در بالاست) فعالیت کاتالیزوری متناسب با کاهش مقدار آلومینیم موجود در بلور (بر حسب وزن) کاهش می یابد. گمان می رود که فعالیت کاتالیزوری و محتوای آلومینیم به هم مرتبط باشند، زیرا تعداد اتمهای آلومینیم، تعداد محلهای پروتونی یا یون هیدروژن را کنترل می کند. من و دیگر همکاران نشان دادیم که زئولیتهای ZSM-۵ واقعاً



شکل ۳. نمونه بلور زئولیت ZSM-۵ که توسط مولکول هیدروکربن پارازایلن (شکل خاکستری و آبی) در یکی از مجاری زیرمیکروسکوپی بلور نشان داده شده است، میزان تخلخل همه زئولیتها را به نمایش می گذارد. ZSM-۵ برای «کاتالیز شکل گزین» مورد استفاده قرار گرفته است. این فرایند، تولون (محصول فرعی در پالایش نفت) را به پارازایلن و بنزن که هر دو از لحاظ تجارتی مهم هستند تبدیل می کند. مولکولهای تولون پس از ورود به بلور دگرگون شده و چندین فراورده تولید می کنند، اما بنزن و پارازایلن به اندازه ای کوچک و فشرده اند که می توانند از درون مجاری عبور کرده و فرار کنند. سایر فراورده ها تا هنگامی که به نوبه خود دچار دگرگونی مناسب شوند در دام باقی می مانند. گوییهای قرمز اتمهای اکسیژن و گوییهای آبی روشن اتمهای آلومینیم یا سیلیسیم را نمایش می دهند. کاتیونها، که مسئول کاتالیز هستند، نیز وجود دارند ولی به سبب کوچکی زیاد قابل ارائه نیستند.

در ۱۹۶۳ لندن دولت^۱ که چند سالی با من کار می کرد به اتفاق آرگوئر^۲ مصمم شدند تا ببینند آیا می توان نسبت سیلیسیم به آلومینیم را بالاتر برد و زئولیتی بسیار غنی از سیلیسیم تهیه کرد. آنان با جایگزین کردن یک یون آمونیوم نوع چهارم به بزرگی سه برابر TMA در مخلوط واکنش، در این کار توفیق یافتند. به این ترتیب زئولیت ZSM-۵ ساخته شد. یون آمونیوم انتخاب شده، تتران-*n* پروپیل آمونیوم (TPA)، دقیقاً به سبب بزرگیش این عمل را انجام می داد. تنها تعداد معدودی از کاتیونهای بزرگ می توانند در چارچوب زئولیتی جایگیر شوند، به علت نیاز به موازنه بارها، این محدودیت حضور یونهای آلومینیم را به شدت محدود می کند و نتیجه اش ساختاری غنی از سیلیسیم است (شکل ۳).

1. Francis J. Dwyer

2. Edwin E. Jenkins

3. David H. Olson

4. Rudolph M. Lago

5. Werner O. Haag

1. George R. Landolt

2. Robert J. Argauer

لیت
توی
این
سترم
اشد
بدین
پنگ

تهیه
سیار
که
پلیس
رست
رداده

ماچیز
ZSM
قیقت
ژنی
(ست
د در
نالت
تعداد
ن را

واقعا

1. F
3. D

می‌توانند به کاتالیزورهای فوق فعال تبدیل شوند. به ویژه دریافتیم که با قراردادن شکل هیدروژنی ZSM-5 در معرض بخار دهی ملایم می‌توانیم جایگاههای کاتالیزوری پدید آوریم که ۴۵ تا ۷۵ برابر فعالتر از جایگاههای پروتونی معمولی باشند.

این ژئولیت‌های به عمل آمده با بخار برای کراکینگ کاتالیزوری نفت گاز مورد بهره برداری قرار نگرفته‌اند، زیرا مجاری بیضی شکل آنها آن قدر کوچک‌اند که نمی‌توانند مولکولهای درشت هیدروکربنهای موجود در نفت گاز را در خود جای دهند. شایان ذکر است که طول قطرهای کوچک و بزرگ این مجاری به ترتیب ۵۴ و ۶۵ آنگسترم می‌باشد. به هر حال، ابعاد مزبور برای انجام واکنش کاتالیزوری برخی هیدروکربنهای کوچکتر حلقه‌ای مناسب است. مثلاً تولوئن که محصول فرعی پالایش متداول نفت است می‌تواند به وسیله ZSM-5 ارتقا یابد و به دو هیدروکربن بنزن و پارا زایلن که مرتبط با آن ولی ارزنده‌تر هستند تبدیل شود. بنزن، حلالی همه کاره است که در رنگها، لعابها و مواد تمیز کننده یافت می‌شود؛ پارا زایلن، به ترفتالیک اسید تبدیل می‌شود که ماده‌ی اخیر به نوبه خود در تولید گروهی از مواد سنتزی به کار می‌رود.

سنتز مقادیر زیاد پارا زایلن خالص با شیوه خاصی که اهمیتش روزافزون است صورت می‌گیرد. این شیوه نخستین بار در سال ۱۹۶۱ توسط فریلت^۱ و وایز^۲ با عنوان کاتالیز شکل‌گزینه مطرح گردید. در این فرایند، محصولات واکنش کاتالیز، تا حدی برحسب ابعاد یا شکل مجاری ژئولیت (یا هردو) کنترل می‌شوند. مولکولهای تولوئن را، که به اندازه‌ای کوچک‌اند که می‌توانند در مجاری ZSM-5 نفوذ کنند، از درون بستری از ژئولیت‌ها می‌گذرانند و همزمان تا حدود ۵۲۰°C گرم می‌کنند. در این دما عمل کاتالیز ژئولیت‌ها موجب تغییر تولوئن و تبدیل آن به بنزن و سه شکل مختلف زایلن می‌شود.

بنزن و پارا زایلن به سرعت از بلور خارج می‌شوند، ولی دوزایلن دیگر (ارتو و متا) که شکلشان با آنها متفاوت است برای خارج شدن از درون مجاری دچار اشکال می‌شوند. به نظر می‌رسد این موادر مدتی که «در بند» هستند به شکل پارا تبدیل می‌شوند و آن گاه راه قرار می‌یابند. به این ترتیب ZSM-5 به طور انتخابی تضمین می‌کند که بیشتر مولکولهای زایلن انتشار یافته از آن، از نوع پارا باشند.

ZSM-5 چگونه تبدیل شکل‌گزینه متانول را به بنزن کاتالیز می‌کند؟ این فرایند برای کشورهایمانند زلاندنو، که فاقد ذخایر نفتی هستند ولی دارای ذخایر سرشار متان یا گاز طبیعی می‌باشند بیشترین اهمیت را دارد. چرا که به فوریت می‌توانند متان را به متانول تبدیل کنند. پس از اینکه متانول به طور نسبی به ترکیبی موسوم به دی متیل اتروآب تبدیل شد، اترازدرون کاتالیزور ژئولیت عبور داده می‌شود و در آنجا به آب و مخلوطی از هیدروکربنها تبدیل می‌گردد. همانند آنچه در مورد محصولات پارا زایلن روی می‌دهد، مولکولهای بزرگتر از هیدروکربنهای مطلوب بنزن در مجاری بلور به دام می‌افتند و تنها در صورتی خارج می‌شوند که بر اثر فرایند کاتالیزوری به مولکولهای کوچکتر تبدیل شوند.

1. Vincent J. Frilette 2. Paul B. Weisz

برخی از جالبترین ژئولیت‌هایی که از زمان دستیابی به ZSM-5 تا به حال ایجاد شده‌اند اصولاً ژئولیت نیستند یا لاقل به مفهوم دقیق این اصطلاح که آن را عموماً چارچوبی بلورین منحصر آ شامل سیلیسیم، آلومینیم و اکسیژن تلقی می‌کنند ژئولیت نیستند. مواد جدید که هنوز غرابت آزمایشگاهی دارند به جای سیلیسیم، مینای فسفری دارند. به هر حال برخی پژوهشگران مواد مزبور را از ژئولیت‌ها می‌دانند، زیرا حاوی مجاری یکنواخت درون بلورین می‌باشند که بسیار شبیه و در مواردی عیناً همانند مجاری بعضی ژئولیت‌هاست. تعداد زیادی از مواد جدید دارای ساختار و خواص جذب کنندگی ژئولیت‌های متداول نیز می‌باشند.

امید به این مواد و دیگر موادی که با دگرگون شدن خیلی شبیه ژئولیت‌های واقعی می‌شوند از این حقیقت ناشی می‌شود که برخی از آنها با ساختارهای جدیدشان می‌توانند به عنوان کاتالیزور، غربالهای مولکولی، جذب کننده‌های سطحی یا تبادلگرهای یونی مورد مصرف قرار گیرند.

مثلاً دیویس و همکارانش در دانشگاه ایالتی و انستیتوی پلی تکنیک ویرجینیا بلور ژئولیت مانند آلومینیم فسفات به نام VPI-5 را سنتز کردند که مجاری آن با قطری در حدود ۱۲ تا ۱۳ آنگسترم فراختر از هر ژئولیت طبیعی یا سنتزی است. ابعاد بزرگ مجاری در برخی از بلورها این امکان را به وجود می‌آورد که روزی بتوان آنها را به عنوان کاتالیزور کراکینگ هیدروکربنهای بزرگ مورد استفاده قرارداد و در نتیجه از منابع نفتی، بنزین بیشتری به دست آورد (شکل ۴).

آینده چه در پیش دارد؟ علاوه بر اعجاب‌هایی که هنوز از آزمایش با ژئولیت‌های آلومینیم فسفات مشاهده می‌شود، احتمال دارد ساختارهای جدید مهمی با روشهای تجربی دیگر شناسایی شوند. به عنوان مثال، اخیراً پژوهشگران به جای تهیه ژئولیت‌ها از محلولهای آبی معدنی، این مواد را از محلولهای تهیه شده از حلالهای آلی ساخته‌اند.

چیزی که هنوز بدان نیاز است بینشی است که شیمی‌دانان را قادر می‌سازد ساختار و دیگر خواص ترکیباتی را که از اختلاط مواد اولیه مختلف به نسبت‌های مشخص و در دماها و فشارهای معین حاصل می‌شوند پیش بینی کنند. تا فرارسیدن آن مرحله، روش آزمایش و خطا حاکم است. خوشبختانه این روش از دیرباز خدمت نسبتاً ارزنده‌ای به صنعت کرده است.

ترجمه کیومرث مهاجر

• Synthetic Zeolites
George T. Kerr
Scientific American, July 1989

برای اطلاعات بیشتر

• Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry And Use. Donald W. Breck. John Wiley & Sons, Inc., 1974.
• Zeolite Chemistry And Catalysis. Jule A. Rabo ACS Monograph 171, American Chemical Society, 1976.
• Hydrothermal Chemistry of Zeolites. R.M. Barrer. Academic Press, 1982.
• The Zeolite CaGe Structure. J. M. Newsam in Science, Vol. 231, No. 4742, pages 1093-1099; March 7, 1986.