

الزيوليتات والمركبات ذات العلاقة Zeolites and Related Structures

(١, ٧) مقدمة

Introduction

تقع الزيوليتات في ترسبات كبيرة، معظمها في الصين. بسبب استخداماته العديدة، فإنها، أيضاً تُشيد صناعياً وتمثل نسبة كبيرة من الصناعات الكيميائية. يستخدم الزيوليت كمبادلات كاتيونية لتحلية وإزالة عسر المياه وكمخلات جزئية لفصل الجزيئات من أحجام وأشكال مختلفة (مثل عوامل التجفيف). لقد ركز البحث الحديث على إمكانية الاستخدام كعوامل حفازة في نطاق واسع من التفاعلات، كثيرٌ منها عالية التخصص، وهي الآن تستخدم بشكل مكثف في الصناعة لهذا الغرض. تم التعرف على حوالي 56 نوعاً طبيعياً من الزيوليت، ولكن نظر للحاجة إلى عوامل حفازة جديدة، فقد تم تطوير أكثر من 150 تركيباً مُشيداً. تستخدم الزيوليتات الطبيعية كمواد بناء خفيفة الوزن، لكنها أيضاً وجدت استخدامات كمواد امتصاص لتنقية الماء الملوث. تستخدم حوالي 60% من الزيوليتات المنتجة صناعياً كمنظفات لإزالة عسر الماء بالتبادل الأيوني (إزالة أيونات الكالسيوم بصفة أساسية)؛ تصنع الاستخدامات كمواد حفازة متخصصة ومواد امتصاص النسبة الباقية.

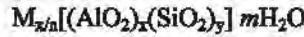
تم اكتشاف الزيوليت للمرة الأولى كمجموعة مينرالية (معادن) بواسطة الجيولوجي السويدي بارون أكسل كرونستيدت Baron Axel Cronstedt في عام 1756. إنها فئة من سليكات الألومنيوم aluminosilicates متبلورة معتمدة على هيكل أنيوني صلب بثقوب (قنوات) محددة جيدة تجري خلالها، التي تتقاطع عند تجاوييف (أقفاص). تحتوي هذه التجاوييف على كاتيونات فلز قابلة للاستبدال (Na^+ ، K^+ ،... إلخ)، ويمكنها أن تمسك جزيئات مضيقة قابلة للإزالة و للاستبدال (الماء في الزيوليتات المتواجدة طبيعياً). إن مقدرتها على فقد الماء عند التسخين هي التي منحتها هذا الاسم. لاحظ كرونستيت أنه عند التسخين بموقد لحام فإنها تهسهس وتنتفخ كأنها تغلي وأطلق عليها

الزيوليتات من الكلماات الؤونائفة zeo أؤى ىغلف؁ lithos؁ ءجر. مؤوء بأءام ءؤوف ءقع بفن 200 و 2000 pm؁ ءصنف الزفولفءاء على أئها مؤاء ءقفة المسام.

(٧؁ ٢) ءكوفن وءركفب

Composition and Structure

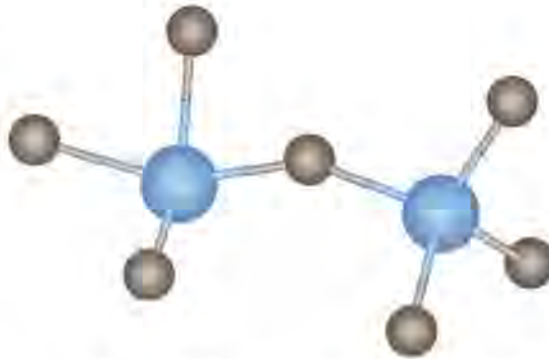
الصففة العامة لءكوفن الزفولفء هف:



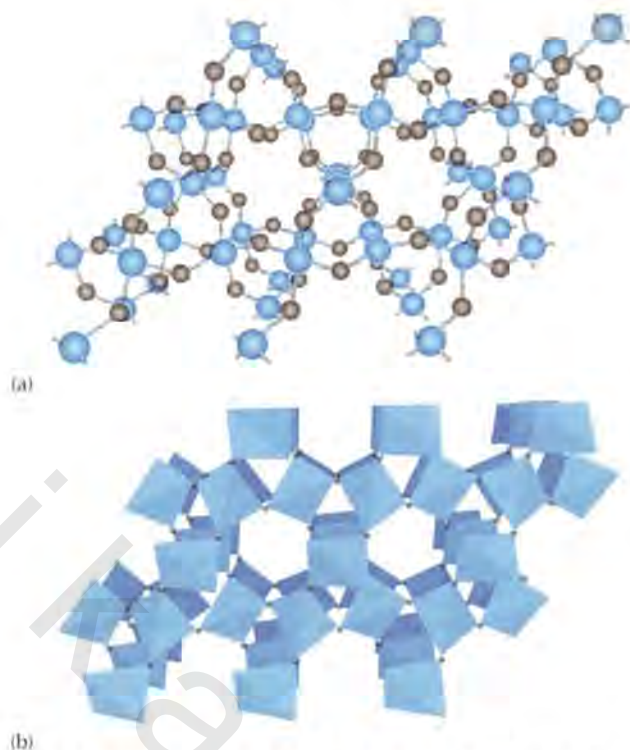
ءفء ءءاءل الكاءفوناء بفكافؤ n الشءنءاء السالبة على هفائل سففكاء الألومففوم.

Frame Works (٧؁ ٢؁ ١)

ءكون الوءءاء البنائفة الأولى للزفولفءاء هف رباعفاء $[SiO_4]^+$ و $[AlO_4]^+$ (الفصل الأول) مءصلة معاً بفءارك ركن *corner sharing*؁ مؤونا وصلاء أكسءفن قناطر أكسءفن (الشكل رقم ٧؁ ١). لا ءكون وصلة الأكسءفن ءائماً ءطففة - فكون ءرابط $Si/Al-O-Si/Al$ مرئاً ءءاً؁ وفمكن للزاوفة أن ءءفر بفن 120° و 180° . ءكون رباعف سففكا- أكسءفن مءءاءلة كهرفياً عنءما ءءصل معاً فف هفكل ءلاءف الأبعاء كما فف الكوارءز SiO_2 (الشكل رقم ٧؁ ٢). إن إءلال $Al(III)$ مءل $Si(IV)$ فف مءل هءا ءرءفب؁ فءلق من ناءفة ءائفة؁ عءم اءزان كهرفف و لكن فءافظ على ءءاءل الكهرفف العام؁ فإن كل رباعف من AlO_4 فكون بأءاة إلى شءنة مؤبفة للءءاءل. فءم ءوففر هءا بأفوناء قابلة للاءءبءال مءل Na^+ مشءوءة كهروسءاءفكياً ءاءل الزفولفء.

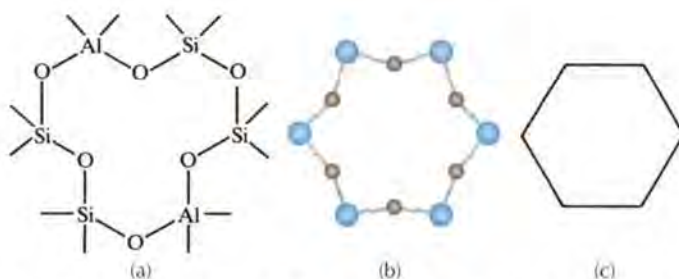


الشكل رقم (٧؁ ١). وءءاء بناء الزفولفء. اءئان من رباعفاء SiO_4/AlO_4 مءصلان بفءاسم الركن.



الشكل رقم (٧,٢). تركيب الكوارتز (a) كنمثيل كرة وقضيب (b) كرباعيات $[\text{SiO}_4]$ متصلة.

بالإمكان لرباعيات الأوجه أن تتصل بالتشارك باثنين، ثلاثة أو كل الأركان الأربع لتكون بالتالي تنوعاً من تراكييب مختلفة. تكون الرباعيات المتصلة موضحة برسم خط مستقيم فنترة الأكسجين التي تصل اثنتين من وحدات الرباعي. بهذه الطريقة تُمثل الرباعيات الست المتصلة في الشكل رقم (٧,٣) (a) والشكل رقم (٧,٣) (b) بشكل سداسي (الشكل رقم ٧,٣) (c). يعرف هذا بحلقة 6-ring 6 وتقع الذرة المتناسقة رباعياً عند كل تقاطع بين خطين مستقيمين. كما نشاهد فيما بعد، يوجد العديد من أحجام حلقة في تراكييب زيوليت متنوعة.

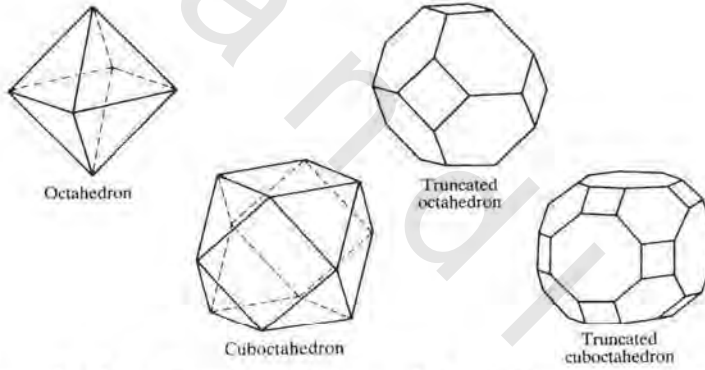


الشكل رقم (٧,٣). (a) حلقة 6 تحتوي على ذرتي Al وأربع ذرات Si (b) نموذج حاسوب للحلقة 6 و (c) نسخة مختزلة من نفس الحلقة 6.

يعتمد عدد من تراكيب الزيوليت على وحدة بناء ثانوية التي تتكون من 24 رباعي أو رباعي ألومينا متصلة معاً، هنا نجد اتصال الحلقة 4- والحلقة 6- لتكون تركيباً شبيهاً بالسلسلة يسمى وحدة صوداليت *sodalite unit* (تعرف أيضاً على أنها قفص β -) موصوفة في الشكل رقم (٧، ٤)، والتي يكون لها شكل ثنائي أوجه مقطوع *truncated octahedron* (الشكل رقم ٧، ٥) تعتمد معظم تراكيب الزيوليت المهمة على وحدة صوداليت.



الشكل رقم (٧، ٤). وحدة الصوداليت *sodalite*.

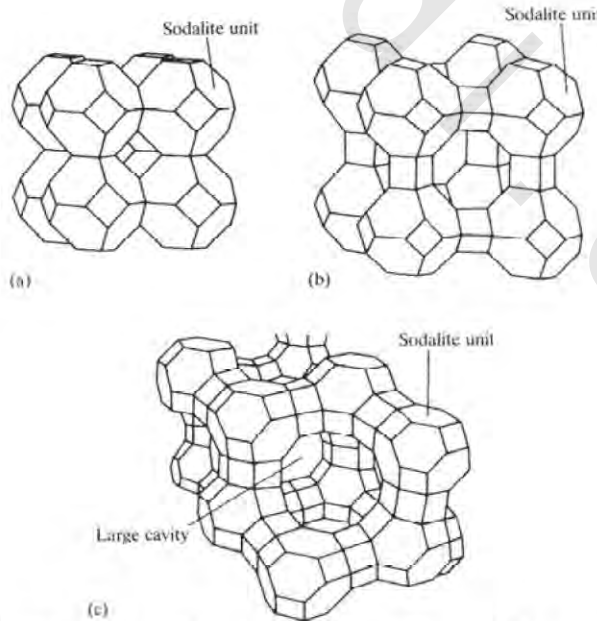


الشكل رقم (٧، ٥). العلاقة بين ثنائي أوجه، ثنائي أوجه مقطوع، ثنائي أوجه مكعب وثنائي أوجه مكعب مقطوع.

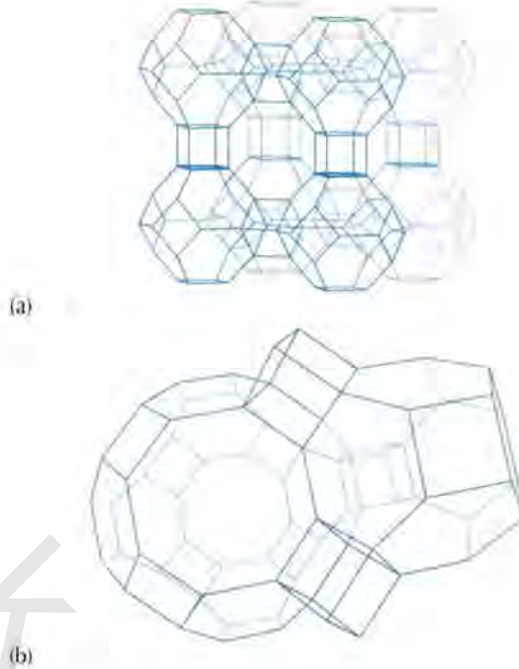
يتكون مينرال الصوداليت *Sodalite* من هذه الوحدات مع كل حلقة 4- متشاركة مباشرة باثنين من أقفاص β - من ترتيب بسيط أو أولي. لاحظ أن التجويف أو القفص المحصور بواسطة ثنائي وحدات صوداليت الموصوف في الشكل رقم (٧، ٦) (a) هو عادة وحدة صوداليت (تكون وحدات الصوداليت مائة الفراغ). في هذا التركيب ثلاثي الأبعاد تكون كل ذرة Si أو Al متناسقة رباعياً واقعة عند تقاطع أربعة خطوط بسبب أن وصلات الأكسجين تكون مصنوعة بواسطة المشاركة بالركن من كل القمم الأربعة لرباعي الأوجه. يكون للصوداليت تركيب عالي التناظر وتتصل التجاويف معاً لتكون قنوات أو ثقوباً تجري موازية لكل محاور البلورة الرباعية الثلاثة. يكون المدخل لهذه الثقوب محكوماً بنافذة الحلقة 4-.

يوضح الشكل رقم (٦، ٧) (b) الزيوليت المشيد، الزيوليت A (يسمى أيضاً لندي Linde A A). هنا تكون وحدات الصوداليت متراصة مرة ثانية في ترتيب أولي، لكنها الآن تكون متصلة بوصلات أكسجين بين الحلقات 4- هكذا يتكون هيكل ثلاثي الأبعاد من تجايف متصلة كل منها لها شكل ثنائي أوجه مكعبي مقطوع truncated cuboctahedron (الشكل رقم ٥، ٧) خلال التركيب؛ تكون ثنائيات الأوجه المكعبي المقطوعة أيضاً مائلة الفراغ (تساهم كل منها بالوجه المثلث مع ستة آخرين)، مكونة قنوات تجري موازية للاتجاهات المحورية الثلاث للمكعب. إن النماذج المرسومة بالحاسوب في الشكل رقم (٧، ٧) هي من نوع هيكل زيوليت A- موضحة التجويف ونافذته الحلقة 8- بوضوح أكثر بالإضافة إلى كيفية اتصاله بفجوة صوداليت. تعطي صيغة الزيوليت A بـ $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{AlO}_2)_{12}].27\text{H}_2\text{O}$. تكون النسبة Si/Al في هذا المثال التقليدي هي الوحدة و نجد أن ذرات Si و Al متناوبة بشكل دقيق في التركيب البلوري.

يوضح الشكل رقم (٦، ٧) (c) تركيب الفاوجسيت faujasite، معدن متواجد طبيعياً، تكون وحدة الصوداليت متصلة بوصلات أكسجين بين أربعة من الحلقات 8- في ترتيب رباعي. يضم الترتيب الرباعي فجوة كبيرة (تسمى أحياناً القفص α -) داخله خلال نافذة من حلقة 12-. يكون للزيوليت X والزيوليت Y المشيدان (لاندي X ولاندي Y) أيضاً نفس هذا التركيب الداخلي الأساسي. يكون للزيوليت X نسبة Si/AL بين 1 و 1.5، بينما يكون لتراكيب الزيوليت Y نسب Si/ Al بين 1.5 و 3.



الشكل رقم (٦، ٧). إطارات زيوليت مركبة من وحدات صوداليت (a) صوداليت (SOD)، (b) زيوليت A (LTA) و (c) فاوجسيت Faujasite (زيوليت X وزيوليت Y) (FAU).



الشكل رقم (٧,٧). (a) إطار الزيوليت A (b) وحدة صوداليت في الزيوليت A موضحة الاتصال بفجوة ثمانية الأوجه مكعبة مقطوعة.

(٧,٢,٢) تسمية Nomenclature

تكون تسمية الزيوليتات والتراكيب ذات العلاقة في بعض الأحيان غير متماثلة. تمت تسمية بعض التراكيب بعد المنزالات (المعادن) العائلة (مثل صوداليت، فاوجسيت)، بينما تمت تسمية البعض الآخر بالباحثين أو بعد المشاريع التي قامت بتشبيدها (مثل: [Zeolite Socony Mobil] ZSM). قاد هذا، مع الأسف، إلى نفس الزيوليتات المشيدة بطرق مختلفة وتحمل أسماء مختلفة، تصل في بعض الأحيان إلى 20 اسماً تجارياً مختلفاً!

أدخل الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) شفرة تركيب من ثلاثة أحرف في محاولة لتبسيط المسألة؛ يكون للزيوليت A والزيوليت الغني أكثر بالسليكون ZA-4 نفس التركيب الهيكلي ويرمز لها بالرمز LTA. بالمثل يكون للزيوليت ZSM-5 والزيوليت الغني بالسليكون في المرتبط به نفس التركيب الهيكلي ويرمز لكليهما بالرمز MFI.

تكتب الزيوليتات في بعض الأحيان على هيئة M-[zeolite] زيوليت - م، حيث تشير M إلى كاتيون خاص في

التركيب (مثل: Ca- zeolite A).

الشكل رقم (٧,٧):

Si/Al Ratios Si/Al نسب (٧, ٢, ٣)

لقد رأينا أن للزيوليت A نسبة Si/Al تساوى 1. لبعض الزيوليتات نسب Si/Al أعلى إلى حد ما: للزيوليت ZK-4 (LTA) بنفس الهيكل التركيبي مثل الزيوليت له النسبة 2.5. لعديد من الزيوليتات الجديدة المشيدة التي تم تطويرها للمواد الحفازة تكون أعلى في نسبة السليكون: يمكن لـ ZSM-5 (MFI) أن يكون له نسبة Si/Al تقع بين 20 و ∞ (يسمى الأخير سليكليت silicalite (انظر المقطع ٧, ٢, ٢) كونه فعلياً عبارة عن SiO₂ نقي)؛ يتعدى هذا كثيراً النسبة 5.5 الموجودة في الموردينيت mordenite، الذي هو الزيوليت الأكثر سليكونية من منارات الزيوليت المتواجدة طبيعياً.

إن تغيير نسبة Si/Al للزيوليت يغير أيضاً محتوى الكاتيون له؛ عند ذرات ألومنيوم أقل، ستوجد كاتيونات أقل لتعادل الشحنات. تكون الزيوليتات الأعلى سيلكونية ذاتية الغروانية في خاصيتها ويكون ميلها أو قابليتها للهيدروكربونات.

Exchangeable Cations القابلة للاستبدال (٧, ٢, ٤)

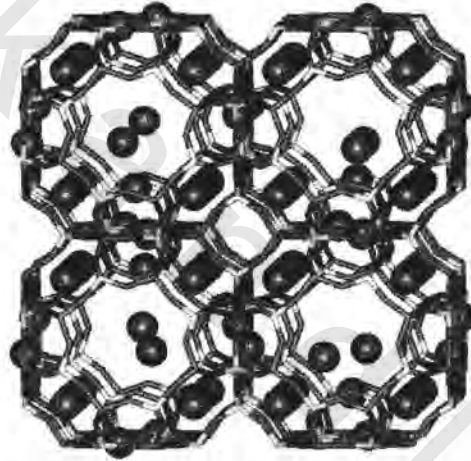
يكون هيكل زيوليت Si/Al-O التركيبي جاسئاً، لكن لا تكون الكاتيونات جزءاً صحيحاً من هذا التركيب وتسمى في الغالب كاتيونات قابلة للاستبدال exchangeable cations. تكون حرة الحركة إلى حد كبير، وبالإمكان استبدالها بسرعة بكاتيونات أخرى (تستخدم هنا كمبادلات أيونية).

يكون وجود وموضع الكاتيونات مهماً لعدة أسباب. يمكن لمساحة مقطع الحلقات والقنوات في التركيب أن تتبدل بتغيير حجم أو شحنة (وبالتالي العدد) الكاتيونات ويؤثر هذا بشكل واضح على حجم الجزئيات التي يمكن امتصاصها. إن التغيير في الموضع الكاتيوني يغير أيضاً من توزيع الشحنة داخل الفجوات أو التجاويف، وبالتالي يغير من سلوك الامتصاص والنشاط الحفزي.

يمكن لكاتيونات الاتزان أن يكون لها أكثر من موضع محتمل في التركيب. يصف الشكل رقم (٧, ٨) المواضع المتاحة في الشكل Na⁺ للزيوليت A. يشغل بعضها معظم المراكز من الحلقات 6-، بينما يتواجد البعض في المنافذ من الحلقة 8- للأقفاص β-. يحتل وجود الكاتيونات في هذه المواقع بشكل فعال حجم الحلقات والأقفاص لأي جزئيات مضيئة تحاول الدخول. لكي نبدل من زيوليت ماء، لكي نسمح للجزئيات العضوية، على سبيل المثال، أن تنتشر داخل أو خلال التركيب، فإن كاتيون ثنائي مثل أيون Ca²⁺ يمكن أن يكون مُستبدلاً لأيونات Na⁺

أو K^+ الأحادية، ليس فقط بالحصول على نصف عدد الكاتيونات الموجودة، لكن أيضاً باستبدالها بأيون أصغر. حيث إن الكاتيونات الثنائية تؤدي إلى شغل المواقع في الحلقات 6-، فإن هذا يفتح نوافذ الحلقة 8-، وبالتالي تاركاً القنوات حرة الانتشار.

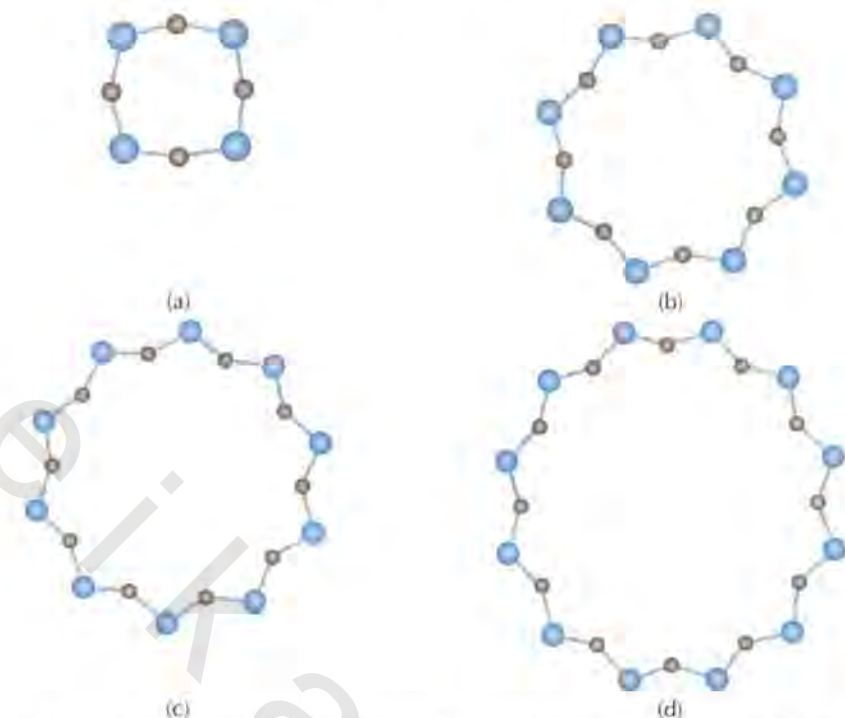
يحتوي الزيوليت البلوري الطبيعي على جزيئات ماء، التي ترتبط محورياً بالكاتيونات القابلة للاستبدال. يمكن لهذه التراكيب أن يتم انتزاع الماء منها بتسخينها تحت ضغط، وفي هذه الظروف، يتحرك موضع الكاتيونات في نفس الوقت، ليستقر بشكل متكرر في مواضع ذات أرقام تناسق أقل. إن الزيوليتات منزوعة الماء تكون عوامل تجفيف جيدة إلى أقصى حد، تمتص الماء لكي تعود إلى الحالة المميّهة.



الشكل رقم (٧،٨). إطار ومواقع كاتيونية من الشكل Na^+ من الزيوليت (LTA). شاهد إدراج اللون في صفحة 356 (Courtesy of Dr. Robert Bell, Royal Institution of Great Britain, London).

(٧،٢،٥) قنوات و فجوات Channels and Cavities

إن السمة التركيبية المميزة للزيوليتات، التي يمكن أن تستثمر لأغراض عديدة هي الشبكة من الفجوات المتصلة المكونة لنظام القنوات خلال جميع نواحي التركيب. تكون هذه الفجوات بأبعاد جزيئية ويمكنها أن تمتص أشياء صغيرة بالدرجة الكافية لكي تمر خلالها. إن عامل التحكم في إمكانية امتصاص الجزيئات في الفجوات هو حجم النافذة أو المنفذ إلى القنوات، بالتالي أهمية عدد رباعيات الأوجه المكونة للنافذة (أي حجم الحلقة). يوضح الشكل رقم (٧،٩) كيف يمكن لأحجام النافذة أن تتغير.



الشكل رقم (٩، ٧). نماذج حاسوب لأحجام نافذة متنوعة في الزبوليتات (a) الحلقة 4- (b) الحلقة 8- (c) الحلقة 10- و (d) الحلقة 12-.

تكون نوافذ القنوات بالتالي مُنخل باتساعات شبكية بين حوالي 300 و 1000 pm، ومن ثم الاسم المعروف منخل جزئىي molecular sieve لسليكات الألومنيوم البلورية هذه. تكون للزبوليتات بالتالي مساحات سطح داخلية كبيرة وسعات امتصاص عالية لجزيئات صغيرة بالقدر الكافي لأن تمر خلال النافذة إلى الفجوات. بالإمكان استخدامها لفصل مخاليط مثل هيدروكربونات بسلسلة مستقيمة أو متفرعة.

تقع الزبوليتات بين ثلاث فئات أساسية. قد تكون القنوات موازية إلى (i) اتجاه واحد، بحيث تكون البلورات ليفية (ii) اتجاهين، مرتبة في مستويات بحيث تكون البلورات صفائحية (iii) ثلاث اتجاهات، مثل محاور مكعبية، التي يحدث فيها ترابط قوي في ثلاثة اتجاهات. يكون للتراكيب الأكثر تماثلية تماثل مكعبي. تقع كل الزبوليتات، على الإطلاق، بشكل رائع داخل هذا التصنيف وبعض ZSM-11 على سبيل المثال، يكون لها تركيب سائد ثنائي الأبعاد متصل بواسطة قنوات أصغر. يكون الزبوليت الليفي التقليدي هو ايدنجنونيت edingtonite (EDI)، $[Ba(AlO_2)_2(SiO_2)_3] \cdot 4H_2O$ ، الذي يكون له سلسلة مميزة متكونة بواسطة تكرار منتظم من خمس رباعيات.

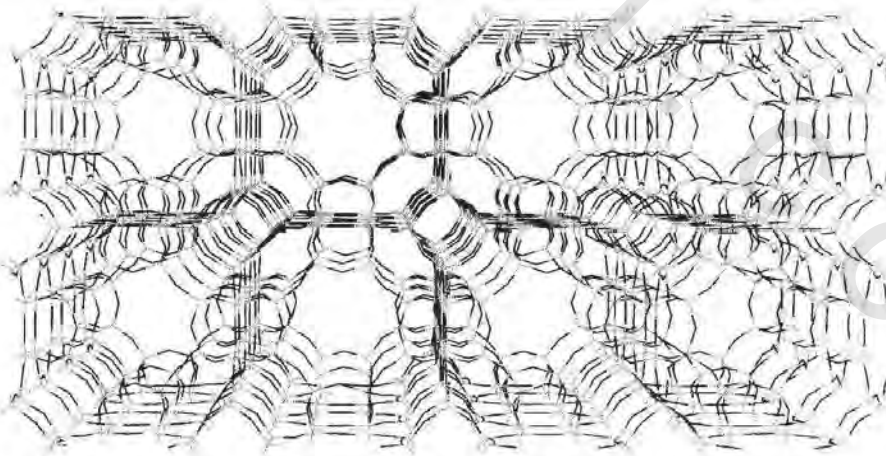
تقع الزيوليتات الصفائحية غالباً في الصخور الرسوبية مثل فلييسيت (PHI)، $(K/Na)_5[(SiO_2)_{11}(AlO_2)_5] \cdot 10H_2O$ ، كمثال معروف. في ضوء خواصها المفيدة، من المناسب مناقشة الزيوليتات بحجم المسام.

زيوليتات صغيرة المسام Small-pore zeolites

تكون الحلقة في الصوداليت (قفص β) مربوطة بحلقة 4- بقطر 260 pm، ورغم أن هذه فتحة صغيرة جداً، فإنه بإمكانها أن تقبل لجزيئات ماء (الشكل رقم ٦، ٧).

تجري القنوات في الزيوليت A موازية لاتجاهات محاور المكعب الثلاثة وتكون داخلية بواسطة منفذ بقطر 410 pm، محدداً بواسطة نافذة حلقة 8-؛ يظل هذا أصغر إلى حد كبير من أقطار الفجوة الداخلية، التي تقيس 1140 pm بالعرض. يوضح نموذج الحاسوب للزيوليت A في الشكل رقم (٧، ١٠) نوافذ الحلقة 8-، تجري القنوات خلال التركيب وتنشأ الفجوات بتقاطعاتها.

يمكن للزيوليتات صغيرة المسام أن تستضيف جزيئات خطية السلسلة مثل هيدروكربونات خطية السلسلة وكحولات وأمينات أولية، لكن ليس جزيئات متفرعة السلسلة. كما نوقش في القطاع السابق. يمكن لحجم المسامة أن يكبر إلى حوالي 500 pm في القطر باستبدال أيونات الصوديوم بأيونات كالسيوم. بدون الجدول رقم (٧، ١) قيم أحجام القناة الفجوة لزيوليتات وأنماط زيوليتات متنوعة.



الشكل رقم (٧، ١٠). نموذج بالحاسوب لتركيب الزيوليت (LTA) A موضحاً القنوات ونوافذ الحلقة 8-.

الجدول رقم (٧، ١). أقطار نافذة وفجوة في الزيوليتات.

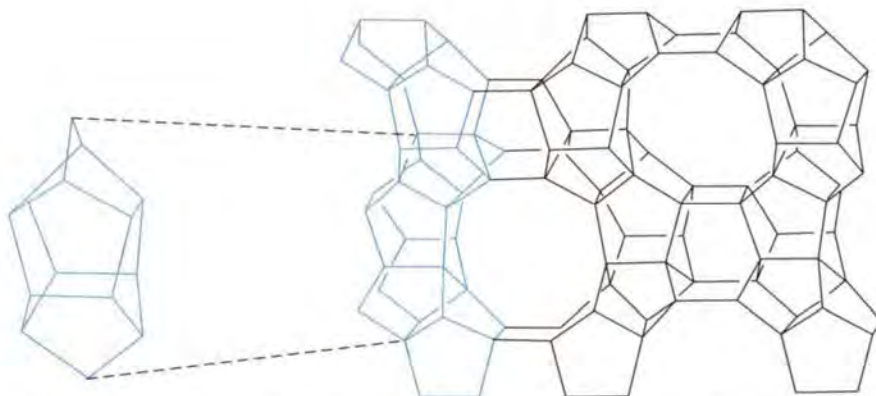
قطر فجوة (pm)	قطر نافذة (pm)	عدد الرباعيات في الحلقة	كود نمط الزيوليت	زيوليت/ نمط زيوليت
600	260	4	SOD	صوداليت sodalite
1140	410	8	LTA	زيوليت-A zeolite-A
-	360 × 520	8	ERI	اريونيت-A Erionite-A
-	510 × 550 540 × 560	10	MFI	ZSM-5
1180	740	12	FAU	فاوجسيت Faujasite
-	670 × 700 290 × 570	12	MOR	موردنيت Modrenite
-	710	12	LTL	زيوليت-L Zeolite-L
-	800	12	-	ALPO-5 (انظر المقطع ٧، ٦)
-	1200-1300	18	-	VPI-5

زيوليتات متوسطة المسام Medium- pore zeolites

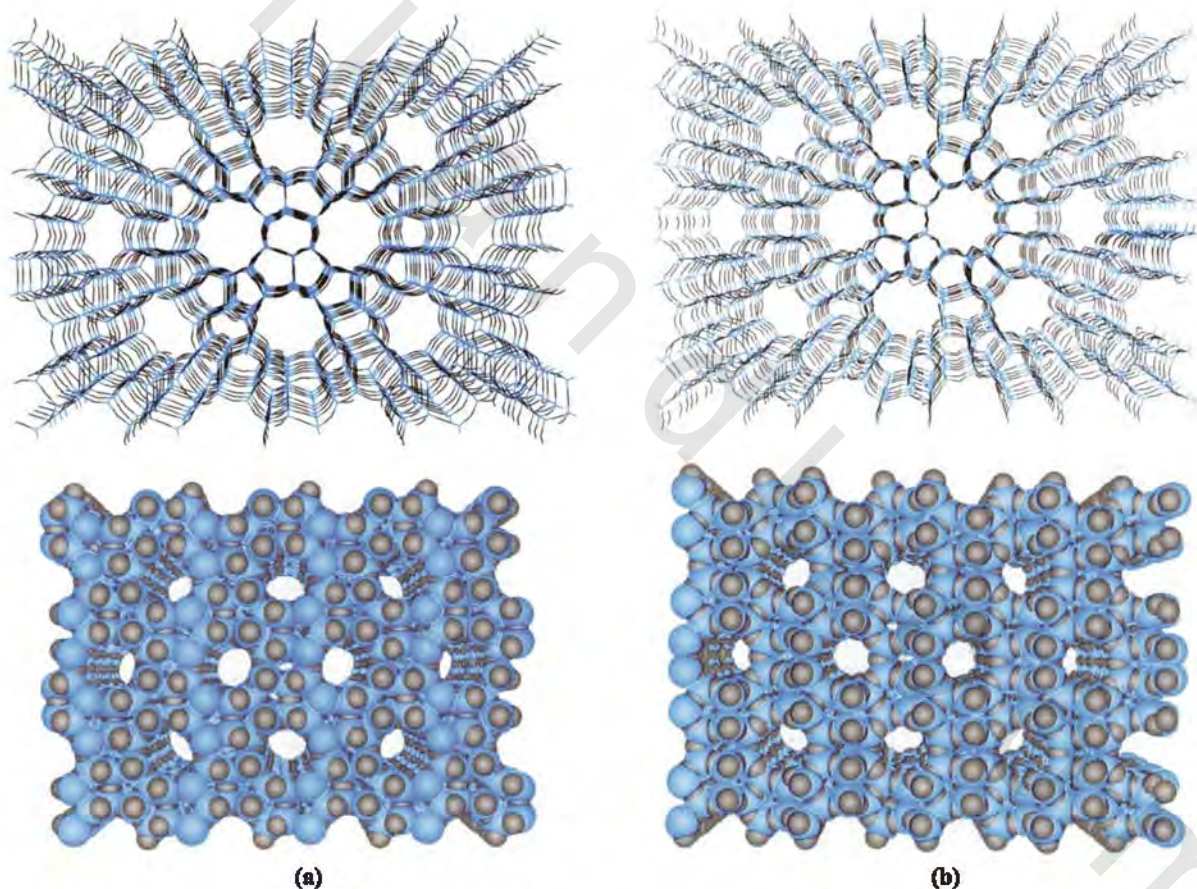
في منتصف السبعينات تم تشييد تراكيب زيوليت جديدة تماماً أدت إلى تطورات جدية ملحوظة. تضم هذه العائلة من تراكيب هيكلية الزيوليتات المشيدة بواسطة شركة البترول موبيل Mobil، شاملة ZSM-5 و ZSM-11 (MEL)، سليكليت (MFI) وبعض الزيوليتات الطبيعية ذات العلاقة التي أعطيت الاسم العام بنتاسيل pentasil.

إن ZSM-5 حفاز يستخدم الآن كثيراً في عالم الصناعة. تم توليد تركيبة من وحدة البنتاسيل الموصوفة في الشكل رقم (٧، ١١) (مثل البقية من هذه المجموعة). تتصل هذه الوحدات في سلاسل، التي تتصل لتصنع طبقات. يعطي التراص المناسب لهذه الطبقات تراكيب بنتاسيل مختلفة. يتميز كل من ZSM-5 و ZSM-11 بقنوات محكمة بنوافذ حلقة 10 بأقطار في حدود 550 pm. لاتصل أنظمة المنفذ في هذه الزيوليتات فجوات كبيرة، لكنها تحتوي على تقاطعات، حيث تكون هناك كميات أكبر من فراغ حر متاحة لحدوث تداخلات بين الجزئيات. يصف الشكل رقم (٧، ١٢) نماذج حاسوب للتركيبات من ZSM-5 و ZSM-11. يظهر الشكل رقم (٧، ١٣) نظام المسام من ZSM-5 مع قنوات حلزونية شبه دائرية تتقاطع مع قنوات مستقيمة بمقطع عرضي أهليجي. يتعارض هذا مع تركيب ZSM-11 الذي له بالضبط قنوات مستقيمة متقاطعة بمقطع عرض دائري في الغالب (الشكل رقم ٧، ١٣ (b)).

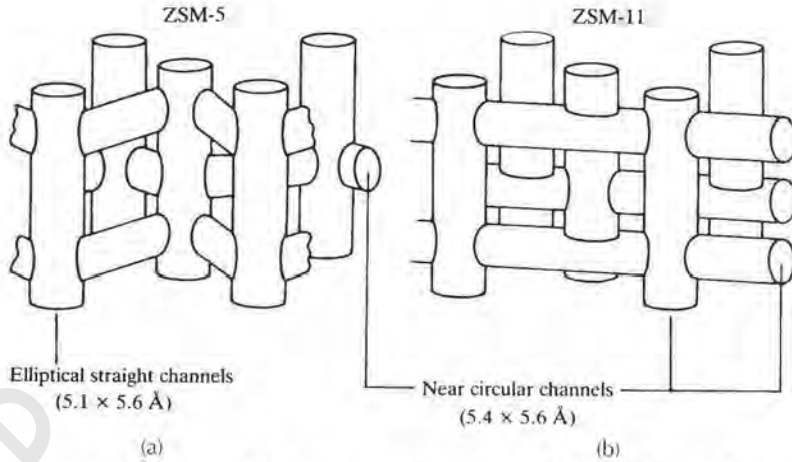
يكون النظام ثنائي الأبعاد من المسام في كلتا الحالتين متصلاً بقنوات أصغر بكثير.



الشكل رقم (٧، ١١). وحدة بتاسيل مع شريحة من التركيب ZSM-5 موضحة سلسلة متصلة من وحدات بتاسيل.



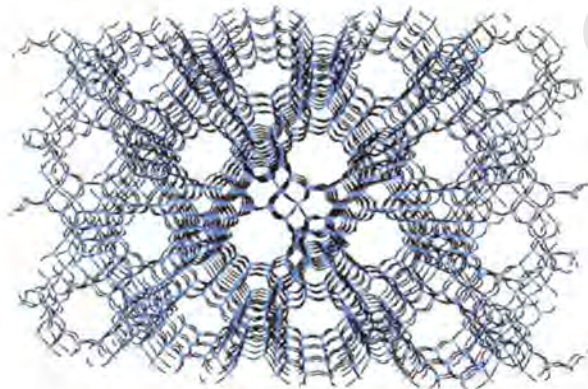
الشكل رقم (٧، ١٢). (a) نموذج بالحاسوب لـ ZSM-5 متعامد الأضلاع، موضحاً القنوات الأهلجية العمودية على طول الاتجاه y (b) نموذج بالحاسوب لـ ZSM-11 مظهراً القنوات العمودية القريبة إلى الدائرية التي تجرى على طول الاتجاهين x و y في بلورات رباعي الأضلاع. يمكن وصف كلا التركيبين كرسومات خطية ومع أنصاف أقطار فان درفالس لها.



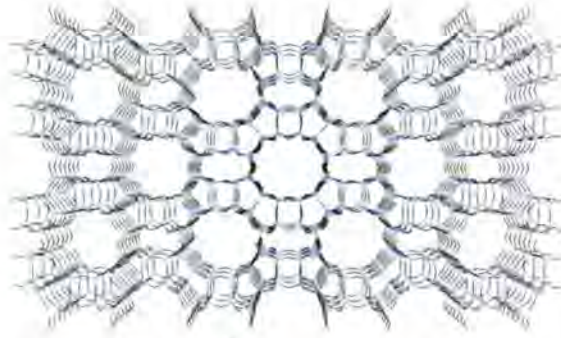
الشكل رقم (١٣، ٧). أنظمة اتصال قنوات دائرية داخلي في ZSM-11 و ZSM-5.

زوليتات كبيرة المسام Large-pore zeolites

يكون فاجاسيت Faujasite زوليت كبير المسام معتمداً على أربع فجوات صوداليت في تشكيل رباعي، متصلة بواسطة قناطر أكسجين خلال نوافذ الحلقة 6-6. يقود هذا إلى التركيب بفجوات كبيرة بقطر 1180 pm داخلية بواسطة نوافذ حلقة 12- بقطر 740 pm، التي تعطي شبكية ثلاثية الأبعاد من قنوات موصوفة في (الشكل رقم ١٤، ٧). يوضح الشكل رقم (٧، ١٥) نظام القناة للموردنيت (MOR) mordenite. يكون للموردنيت تركيب متعامد الاطلاع ويكون هناك نوعان من الفجوات المتاحة محكومة بالحلقات 8- و 12- على التوالي، تجري كلها موازية لبعضها البعض وتتصل داخلياً بنظام حلقة 5- و حلقة 6- الأصغر.



الشكل رقم (١٤، ٧). تركيب فاجاسيت مكبي موضحاً القنوات التي تقع موازية لكل من الأقطار الوجيهة (تدخل قنوات الأكسجين في هذا النموذج).



الشكل رقم (١٥، ٧). تركيب قنوي للموردنيت، موضحةً القنوات الأكبر المتحركة على طول الاتجاه z.

(٧، ٣) تشييد الزيوليتات

Synthesis of Zeolites

كان العمل المميز لريتشارد بارير Richard Barrer بجامعة أبردين Aberdeen University الذي قاد الطريق لتشييد الزيوليتات. لقد حضر الزيوليتات باستخدام عوامل سليكا وألومينا نشطة مثل سليكات الصوديوم والألومنيوم $[Al(OH)_4]^-$ ، تحت ظروف حرارية - مائية (حرمائية) عند قيمة pH مرتفعة باستخدام هيدروكسيد فلز قلوي و/ أو قاعدة عضوية. يتكون جلّ بواسطة عملية البلمرة المشتركة لأيونات السليكات و الألومينات. يتم تسخين الجلّ ببطء ($60 - 100^\circ C$) في مؤصدة معقمة بالبخار العالي الضغط لعدة أيام، منتجاً زيوليت مكثف. يتم تحديد الناتج المتحصل عليه بواسطة ظروف التشييد: درجة الحرارة، الزمن، pH والحركة الميكانيكية كلها تكون متغيرات محتملة. يكون وجود القواعد العضوية مفيداً لتشييد زيوليتات غنية بالسليكون.

إن تكوين زيوليتات غنية بالسليكون جديدة قد تم تبسيطها بواسطة استخدام قوالب معايرة templates مثل كاتيونات أمونيوم رباعية كبيرة بدلاً من Na^+ . على سبيل المثال، يستخدم كاتيون رباعي ميثيل الأمونيوم $[(CH_3)_4N]^+$ في تشييد ZK-4. يتكثف هيكل سليكات الألومنيوم حول هذا الكاتيون الكبير، الذي يمكن بالتالي إزالته بتفكك كيميائياً أو حرارياً. يتم إنتاج ZSM-5 بطريقة مشابهة باستخدام أيون رباعي - بروبييل أمونيوم tetra-n-propylammonium. هناك عدد محدود من الكاتيونات الكبيرة يمكن أن يتلائم مع التركيب الهيكلي للزيوليت ويختصر هذا بالتالي عدد رباعيات (AlO_4) التي يمكن أن تتواجد، منتجاً تركيباً غنياً بالسليكون.

إن تحضير الزيوليتات الغنية بالسليكون مثل زيوليت Y يمكن أن يتم إحرازه بتغير مكونات المواد الأولية، لكن بالإمكان أيضاً عمله بإزالة الألومنيوم من هيكل سليكات الألومنيوم المشيد باستخدام معالجة كيميائية. هناك طرق متنوعة متاحة تشمل استخلاص الألومنيوم بحمض معدني والاستخلاص باستخدام عوامل مرتبة.

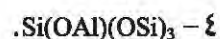
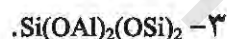
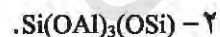
(٧, ٤) تحديد التركيب

Structure Determination

تم تحديد تراكيب هياكل الزيوليت بتقنيتي حيود الشعاع السيني وحيود النيوترون. بعض من المنزلات (المعادن) الموجودة طبيعياً تم توصيفها في الثلاثينيات وتم فحص الزيوليتات المشيدة من عام 1956 فصاعداً. لسوء الحظ، يكون من الصعب جداً لتقنيات الحيود أن تحدد التركيب بشكل مطلق أو تام بسبب أن Al و Si يليان بعضهما في الجدول الدوري وبالتالي يكون لهما عوامل تشتت ذرية متماثلة (الفصل الثاني). بالإمكان تحديد الشكل العام للهيكل بمواضع ذرية دقيقة ولكن ليست مواضع ذرات Si و Al بدقة.

يتم تصنيف مواضع Si و Al دائماً بتطبيق قاعدة لويونستين Loewenstein، التي تحظر وجود وصلة Al-O-Al في التركيب. إن النتيجة الطبيعية لهذه القاعدة هي أنه عندما تكون نسبة Si/Al تساوى الوحدة فإن كمية الألومنيوم في الزيوليت تكون عند الحد الأقصى لها، ويتم تبادل ذرات Si و Al خلال جميع نواحي هذا التركيب.

عندما نأتي إلى تحديد مواضع الكاتيونات، تنشأ مشاكل أخرى. لا يكون كل موضع كاتيون مشغولاً تماماً، بالتالي، رغم أن مواضع الكاتيون يمكن تحديدها، فإن إشغالاتها تكون متوسطة. أكثر من هذا، تكون الزيوليتات عادة مواد دقيقة التبلور، ولدراسات حيود ناجحة، فإن بلورات وحيدة أكبر تكون مطلوبة (رغم أن تقنيات المسحوق لريتفلد Rietveld قد تم تطبيقها بنجاح، خاصة مع النيوترونات، انظر الفصل الثاني). واحد من التقنيات المستخدمة حديثاً لاستنباط تراكيب الزيوليت بنجاح هي طيفية NMR غزل الزاوية السحرية (MAS - NMR) Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy (انظر الفصل الثاني). يمكن ملاحظة خمس قمم لأطياف ^{29}Si من زيوليتات متنوعة، التي تقابل بيئات Si الخمس المختلفة. ترتبط أربع ذرات أكسجين بكل Si، لكن يمكن لكل أكسجين أن يكون متصلاً إما بذرة Si وإما بذرة Al معطياً خمسة احتمالات:



تصنف النطاقات المميزة لهذه الإزاحات لكل نوع من التناسق.

إن تحديد طيف ^{27}Al MAS-NMR لزيوليت يمكن أن يميز ثلاثة أنواع مختلفة من الألومنيوم:

١ - $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ متناسقة ثنائياً مقتنصة على هيئة كاتيون في المسام عند قيمة حوالي 0 ppm (يستخدم $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}(\text{aq})$ كمادة مرجعية).

٢ - Al رباعي، $\text{Al}(\text{OSi})_4$ الذي يعطي رنيناً أحادياً بقيم إزاحة كيميائية مميزة لـ Al لزيوليتات منفردة في المدى من 50 إلى 65 ppm.

٣ - $[\text{AlCl}_4]^-$ رباعي الذي يعطي قمة عند حوالي 100 pm؛ يمكن لمثل تلك القمة أن تقع عندما تتم معالجة زيوليت بـ SiCl_4 لزيادة نسبة Si/Al في الهيكل وينبغي أن تختفي بالغسيل.

إن سمة مميزة لأطياف ^{29}Si MAS-NMR هي أن قياس شدة القمم المشاهدة يسمح بحساب نسبة Si/Al للهيكل التركيبي. قد يكون هذا مفيداً للغاية عند تطوير زيوليتات جديدة للحفازات، حيث تركّز كثير من البحث على صناعة متنوعات غنية بالسليكون باستبدال الألومنيوم في الهيكل. يعطي التحليل الكيميائي التقليدي نسبة Si/Al العامة، التي تشمل أصناف Al ثنائية مقتنصة و $[\text{AlCl}_4]^-$ الذي لم يتم التخلص منه بالغسيل. عند نسب Si/Al مرتفعة، تكون نتائج ^{27}Al MAS-NMR أكثر حساسية ودقة وبالتالي تكون مفضلة.

حتى مع وجود المعلومة يظل الطريق صعباً للغاية لتقرير أين تقع كل وصلة في التركيب. تعطي مواضع الكاتيون معلومة مفيدة بسبب أنها تميل إلى أن تكون قريبة بقدر الإمكان لمواضع Al سالبة الشحنة. تستخدم أيضاً مجهرية الإلكترون عالي التحليل (HREM) بكثافة لفحص تركيب الزيوليتات، خاصة بالنسبة إلى النمو البيئي والأخطاء. لقد استخدمت EXAFS أيضاً لتحديد هندسة التناسق الوضعية للكاتيونات القابلة للاستبدال وكيف تتغير هذه عند التفاعل أو نزع الماء.

(٧, ٥) استخدامات الزيوليتات

Uses of Zeolites

(٧, ٥, ١) عوامل تجفيف Dehydrating Agents

تحتوي الزيوليتات المتبلورة العادية على جزيئات ماء التي ترتبط محورياً بالكاتيونات القابلة للاستبدال. كما أشرنا سابقاً، فإن التسخين تحت تفريغ بإمكانه أن يتنزع الماء من هذه التراكيب. في هذه الظروف يتحرك موضع الكاتيونات، غالباً لتستقر عند مواضع ذات أرقام تناسق أقل بكثير. تكون الزيوليتات منزوعة الماء عوامل تجفيف جيدة جداً، تمتص

الماء لتعود مرة أخرى إلى حالة التناسق العالي المفضلة. يستخدم الزيوليت A عادة كعامل تجفيف ويمكن إعادة توليده بالتسخين بعد الاستخدام. تكون للزيوليتات الغنية في السليكون كاتيونات أقل إلى حد كبير وبالتالي تتجه إلى أن تكون أقل هيدروفيلية (غروانية) بكثير، لكن يمكن استخدامها لامتناس جزيئات عضوية صغيرة.

(٧, ٥, ٢) الزيوليتات كمبادلات أيونية Zeolites as Ion Exchangers

سوف تُستبدل كاتيونات M^{n+} في زيوليت مع أخرى في محلول محيظ. بهذه الطريقة فإن الشكل Na^+ من الزيوليت A يمكن استخدامه كمزيل لعسر الماء. تُستبدل أيونات Na^+ مع أيونات Ca^{2+} من الماء العسر. يكون الماء العسر قابلاً للاستخدام مرة ثانية بسبب إمكانية إعادة توليده بالجريان خلال محلول ملحي نقي جداً. إن هذه هي طريقة مألوفة لأي واحد يستخدم غسالة الصحون. كان الزيوليت A يضاف إلى المساحيق كمزيل لعسر الماء لعدة سنوات، مستبدلاً البولي فوسفات التي أعطت اهتماماً باحتمالية الإلتاف الإحيائي، يستخدم الزيوليت MAP الأقل كثافة، الزيوليت الأول المُشيد صناعياً بواسطة بارير الآن بشكل واسع لهذا الغرض، بالإمكان أن ينتج ماء الشرب من ماء البحر بإزالة الملوحة منه خلال مخلوط من زيوليتات Ag و Ba. تكون هذه طريقة باهظة التكاليف أو تكون مفيدة فقط في الطوارئ.

لبعض الزيوليتات قابلية قوية لكاتيونات معينة، إن كلينوبتالوليت (HEU) Clinoptilolite هو زيوليت متواجد طبيعياً والذي يحجز السيزيوم، وقد استخدم بواسطة محطات الوقود النووي البريطانية British Nuclear Fuels (BNFL) لإزالة ^{137}Cs من المخلفات المشعة، مستبدلاً أيون Na^+ الخاص به بكاتيونات Cs^+ المشعة. بالمثل يمكن أن يستخدم الزيوليت A لاستعادة الاسترونشيوم المشع. لقد استخدمت الزيوليتات بشكل كبير في عمليات التنظيف بعد حادثي تشيرنوبيل Chernobyl وجزيرة الثلاث أميال Three Mile Island.

(٧, ٥, ٣) الزيوليتات كمواد امتزاز Zeolites as Adsorbents

بسبب أن الزيوليتات منزوعة الماء يكون لها تركيب مسامي مفتوح جداً، فإنه يكون لها مساحة سطح داخلية كبيرة وتكون قادرة على امتزاز كميات كبيرة من المواد غير الماء. تحدد أحجام الحلقة من النوافذ المؤدية إلى فجوات حجم الجزيئات التي يمكن امتزازها. يكون للزيوليت المنفرد مقدرة غريبة نوعية عالية بالإمكان استثمارها للتقية أو الفصل. تم ملاحظة هذا للمرة الأولى للشبازيت (CHA) chabazite منذ عام 1932، عندما لوحظ أنه يمكنه أن يمتز ويحتفظ بجزيئات صغيرة مثل حمض الفورميك، والميثانول، لكن لا تمتز البنزين و الجزيئات الكبيرة. لقد تم استخدام الشبازيت تجارياً لامتناس انبعاثات SO_2 الملوثة من المداخن. بالمثل يمكن لفتحة المسامة 410 pm في الزيوليت A (معددة بواسطة الحلقة 8- وأصغر بكثير من القطر 1140 pm للفجوة)، أن تمتز جزيء ميثان، لكن يستبعد جزيء البنزين الأكبر.

لا تظهر الزيوليتات المفيدة كمناخل جزيئية تغيراً واضحاً في تركيب الهيكل الأساس عند نزع الماء رغم أن الكاتيونات تتحرك إلى مواضع بتناسق أقل. بعد نزع الماء يكون الزيوليت A والأخرى ثابتة بدرجة ملحوظة عند التسخين ولا تتفكك دون 700°C . تصل الفجوات في الزيوليت A منزوع الماء إلى حوالي 50% من الحجم.

تكون لخواص الامتزاز النوعية للزيوليتات استخدامات عدة، سوف نصف منها فقط القليل. يعطي الجدول رقم (٧،٢) ملخصاً قصيراً للاستخدامات الصناعية التي تم عملها. يتم إعادة توليد الزيوليتات بعد الاستخدام بالتسخين، التفريغ أو الشطف بغازات نقية.

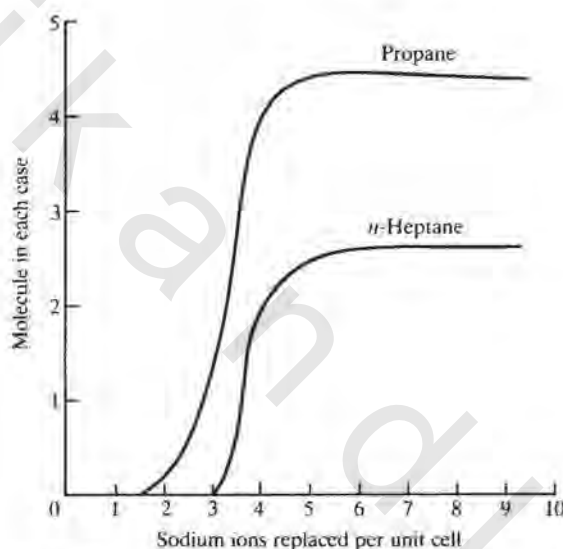
بالإمكان أن نولف فتحة المسام لكي تسمح بامتزاز جزيئات نوعية. كما ناقشنا سابقاً، إحدى الطرق هي أن نغير الكاتيون. يمكن استخدام هذه الطريقة لتطوير زيوليت A لفصل هيدروكربونات متفرعة وحلقية من البرافينات طويلة السلسلة. عندما يتم إحلال أيونات Na^+ بأيونات Ca^{2+} يزيد الفتحة. بمجرد أن تحل أيونات Ca^{2+} محل ثلث أيونات Na^+ فإن كثيراً من الألكانات أو البرافينات مستقيمة السلسلة يمكن امتزازها (الشكل رقم ٧، ١٦). رغم هذا فإن كل الهيدروكربونات متفرعة السلسلة، الحلقية والأروماتية تكون مستبعدة بسبب أن أقطار المقطع العرضي لها تكون كبيرة جداً. تكون هذه الطريقة مفيدة صناعياً لفصل الهيدروكربونات مستقيمة السلسلة الطويلة، المطلوبة كمواد بادئة للمنظفات القابلة للانحلال بالبكتريا. بالإمكان أيضاً تعلية البترول بإزالة المكونات طويلة السلسلة، ذات رقم الأوكتان العالي التي تنتج فرقعة، انفجارات صغيرة الضارة للمكينات.

الجدول رقم (٧،٢). تطبيق المناخل الجزيئية في عمليات امتزاز صناعية.

مجال التطبيق	الاستخدامات	تنقية	فصل
التكرير	تجفيف	بارافينات، أولفينات، استلينات،	ألكينات عادية ومتفرعة
والصناعات	تهديب غازي، تكسير هيدروجيني	من الأوليفينات المحتوية على غازات، تنقية السلسلة	
البتروكيميائية	غازي، مذيبات	الغاز المشيد	
غازات صناعية	طبيعي	تهديب وإزالة CO_2 وغاز H_2 ، N_2 ، O_2 ، Ar ، He ، CO_2 وغاز	مركبات أروماتية
أفران صناعية	غاز خارجي، تكسير غازي، تهديب	إزالة CO_2 و NH_3 من الغازات الخارجية وغاز	نتروجين وأكسجين
	غازي	انشطار الأمونيا	

^a التحلية هي إزالة المركبات المحتوية على الكبريت.

عند درجة حرارة 196°C - يتم امتزاز الأكسجين بحرية بالزبوليت Ca-A، بينما يُستبعد النتروجين بصفة أساسية. لا يكون الجزئان مختلفين كثيراً في الحجم: يكون للأكسجين قطر 346 pm بينما يكون للنتروجين قطر 364 pm عند ارتفاع الحرارة، يزيد امتزاز N_2 إلى الحد الأقصى عند 100°C . ربما يكون السبب الرئيسي هو الاهتزازات الحرارية لذرات الأكسجين في النافذة. عند مدى من 80 إلى 300 K يكون التغير في السعة الاهتزازية من 10 إلى 20 pm مقبولاً. هكذا يكون التغير بقيمة 30 pm في قطر النافذة غير مقبول. يجعل هذا النافذة بالضبط صغيرة بالقدر الكافي لاستبعاد جزيئات N_2 عند درجات حرارة أقل. يمكن للزبوليت A أن يستخدم لفصل أو تنقية هذه الغازات.



الشكل رقم (١٦، ٧). تأثير استبدال الصوديوم بالكالسيوم في الزبوليت A على امتصاص الهيدروكربون. يسمح استبدال أربع أيونات صوديوم بأيونين كالسيوم بالانتشار السهل للألكانات n-alkanes بداخل قنوات الزبوليت.

الطريقة الأخرى المستعملة لموائفة فتحات المسام هو تغيير نسبة Si/Al. تؤدي الزيادة في نسبة Si إلى:

- نقص طفيف في حجم خلية وحدة التركيب وبالتالي حجم الفجوات.
- نقص عدد الكاتيونات وبالتالي تحرير القنوات.
- جعل الزبوليت أكثر غروانية (كارهاً للماء) في الخاصية. بالإمكان أن تكون الزبوليتات الغروانية قابلة للاستخدام لإزالة الجزئيات العضوية من محلول مائي؛ تتراوح الاستخدامات الممكنة من إزالة مواد من الدم إلى إنتاج شراب خالٍ من الكحول بالإزالة النوعية للكحول وإزالة الكافيين من القهوة.

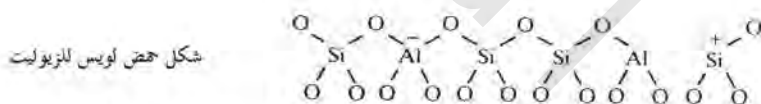
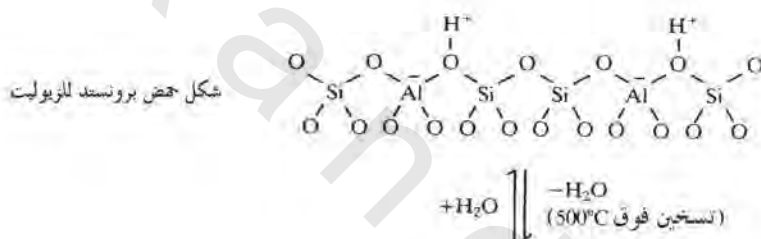
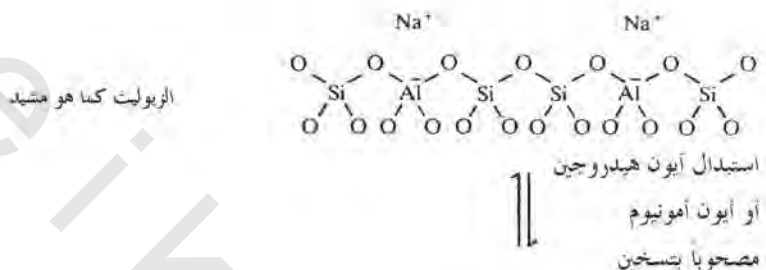
Zeolites as Catalysts حفازة الزيوليتات كمواد حفازة (٧, ٥, ٤)

الزيوليتات مواد حفازة مفيد جداً تظهر عديداً من الخواص المهمة التي لا توجد في المواد الحفازة اللا بلورية التقليدية. يتم تحضير المواد الحفازة اللا بلورية في حالة مجزأة بدرجة عالية لكي تعطي مساحة سطح مرتفعة وبالتالي عدداً أكبر من مواضع الحفز. يوفر وجود الفجوات في الزيوليتات مساحة سطح داخلية كبيرة جداً يمكنها أن تستضيف حتى 100 مرة من الجزيئات عن الكمية المكافئة من الحفاز اللا بلوري. الزيوليتات أيضاً مواد بلورية ويمكن تحضيرها مع إمكانية إعادة إنتاجها بصورة محسنة: لا تتجه لعرض النشاط الحفزي المتغير من المواد الحفازة اللا بلورية. بالإضافة إلى هذا، فإن تأثير الغريلة الجزيئية لها يمكن استثمارها لضبط أي الجزيئات يكون لها منفذ إلى (أو أي الجزيئات يمكنها أن ترحل عن) المواضع النشطة. يعرف هذا بصفة عامة على أنه حفز انتقائي الشكل shape-selective catalysis.

يعود النشاط الحفزي للزيوليتات منزوعة الكاتيونات إلى وجود مواضع حامضية تنشأ من وحدات $[AlO_4]$ الرباعية في الهيكل التركيبي. قد تكون هذه المواضع الحامضية برونستد $Brønsted$ أو لويس في الخاصية. الزيوليتات المشبعة كالعادة يكون لها عادة أيونات Na^+ توازن شحنات الهيكل التركيبي، لكن يمكن لهذه أن يتم استبدال البروتونات فيها بالتفاعل المباشر مع حمض، معطية مجموعات هيدروكسيل سطحية - مواضع برونستد $the Brønsted sites$. على نحو بديل، لو أن الزيوليت يكون غير ثابت في وسط حمضي فمن المعتاد أن يكون ملح أمونيوم NH_4^+ ، ومن ثم تسخينها بحيث يتم انتزاع الأمونيا تاركاً برتون. يزيل بالتسخين الأكثر الماء من موضع برونستد، كاشفاً عن أيون أمونيوم متناسقاً ثلاثياً، الذي يكون مستقبل زوج إلكتروني، يعرف على أنه موضع حمض لويس. يوضح الشكل رقم (٧, ١٧) جدول لتكوين هذه المواضع. يمكن لسطوح الزيوليتات أن تظهر إما مواضع برونستد وإما حمض لويس وإما كليهما اعتماداً على كيف يتم تحضير الزيوليت. تتحول مواضع برونستد إلى مواضع لويس عندما تزيد درجة الحرارة فوق $600^\circ C$ ويتم سحب الماء.

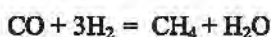
لا تستخدم كل المواد الحفازة من الزيوليت في صورة منزوعة الكاتيون أو صورة حمضية؛ إنه من الشائع كثيراً أن تستبدل أيونات Na^+ بأيونات لانثانيد مثل La^{3+} أو Ce^{3+} . تضع هذه الأيونات نفسها بحيث يمكنها أن تعادل ثلاث شحنات سالبة مفصولة على Al الرباعي في الهيكل. يُحدث فصل الشحنات معدلات تدرج مجال كهروستاتيكي عالية في الفجوات التي تكون كبيرة بالقدر الكافي لاستقطاب روابط $C-H$ أو حتى تأينها، لكي يسمح بحدوث تفاعل. يمكن لهذا التأثير أن يشتد باختزال في محتوى الألومنيوم للزيوليت بحيث تبعد رباعيات $[AlO_4]$ أكثر عن بعضها. لو نفكر في الزيوليت على أنه مذيب متأين صلب، فإن الاختلاف في الإنجاز الحفزي لزيوليتات متنوعة يمكن وصفه بسلوك مذيبات مختلفة في كيمياء المحاليل. لقد كان الشكل المستبدل بقلوي أرضي

من الزيوليت X هو أول حفاز زيوليت تجاري لتكسير البترول (تقطير ثلاثي للبترول الخام) في الستينيات. يتم فصل البترول الخام مبدئياً بتقطيره إلى أجزاء ويتم تكسير الجزء المحتوي على غاز أثقل فوق حفاز يعطي الجازولين (بنزين) يستخدم الآن شكل من الزيوليت Y الأكثر ثباتاً عند درجات الحرارة العالية. تعطي هذه الحفازات 20% أكثر من البنزين عما سبق من الحفازات ويتم فعل هذا عند درجات حرارة أقل.



الشكل رقم (١٧، ٧). مخطط لتوليد مواضع حمض برونستد وحمض لويس في الزيوليت.

طريقة ثالثة لاستخدام الزيوليتات كمواد حفازة هي استبدال أيونات Na⁺ بأيونات فلز أخرى مثل Ni²⁺، Pd²⁺ أو Pt²⁺ وبالتالي احتزالها موضعياً *in situ* بحيث تترسب ذرات الفلز بداخل الهيكل. تظهر المادة الناتجة الخواص المصاحبة لحفاز فلز مدعوم ويمكن إحراز انتشارات أو تشتتات واسعة للفلز. تشمل تقنية أخرى لتحضير الحفاز المدعوم بالزيوليت امتزازاً فيزيائياً لمركب غير عضوي متطاير، ومتبوعاً بتفكك حراري. يمكن امتزاز Ni(CO)₄ على الزيوليت X وتفكك بالتسخين الهادئ طبقة منتشرة من نيكل ذري تقريباً في الفجوات؛ لقد تم إثبات هذا على أنه حفاز جيد لتحويل أول أكسيد الكربون إلى ميثان:

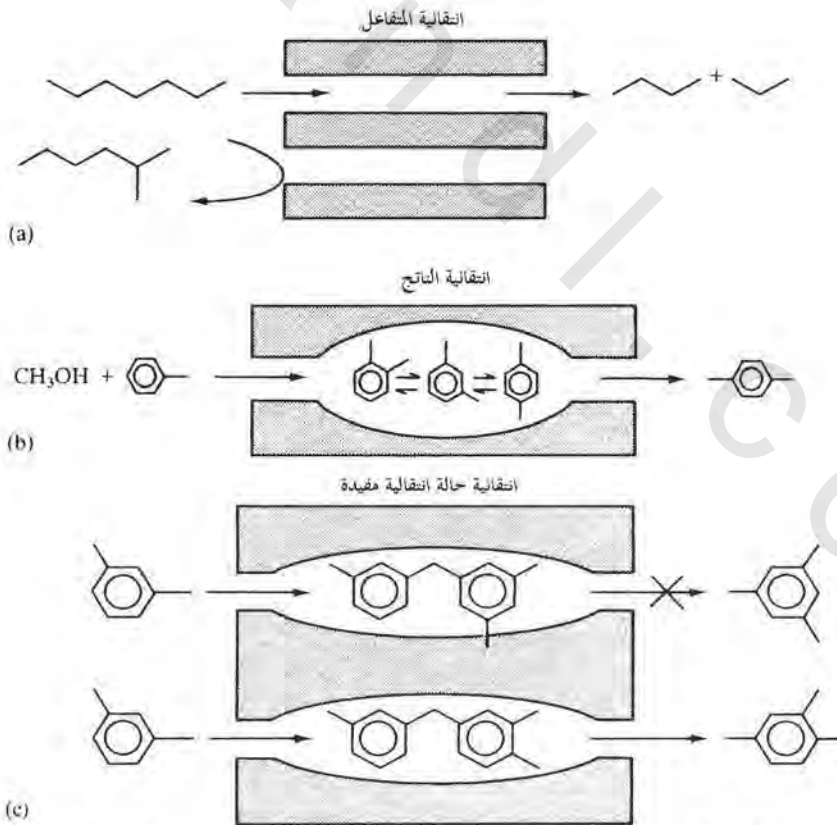


تستخدم أنواع مختلفة من الحفز انتقائي الشكل *shape-selective catalysis*:

• **حفز انتقائي لشكل المادة المتفاعلة *Reactant shape-selective catalysis***: تكون الجزيئات بإبعاد أقل من الحجم الحرج هي فقط التي بإمكانها دخول المسام والوصول إلى المواقع الحفزية، ومن ثم تتفاعل هناك. يوضح هذا بشكل تخطيطي في الشكل رقم (٧، ١٨) (a) حيث يمكن للهيدروكربون طويل السلسلة أن يدخل المسام ويتفاعل، لكن ليست الهيدروكربونات المتفرعة.

• **حفز انتقائي لشكل الناتج *Product shape-selective catalysis***: النواتج أقل من بعد معين يمكنها أن تتحرك من المواقع النشطة وتنتشر خارجياً خلال القنوات، كما هو موضح في الشكل رقم (٧، ١٨) (b) لتحضير الزيلين. يتكون مخلوط من الأيسومر *isomers* في الفجوات، ولكن الشكل *para* هو فقط الذي يمكنه الهروب.

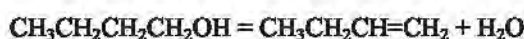
• **حفز انتقائي لشكل الحالة الانتقالية *Transition-state shape-selective catalysis***: بعض التفاعلات تكون ممنوعة بسبب أن الحالة الانتقالية تتطلب فراغاً أكبر مما هو متاح في الفجوات، كما هو موصوف في الشكل رقم (٧، ١٨) (c) لعملية الألكلة العرضية *transalkylation* لثنائي الكيل البنزين.



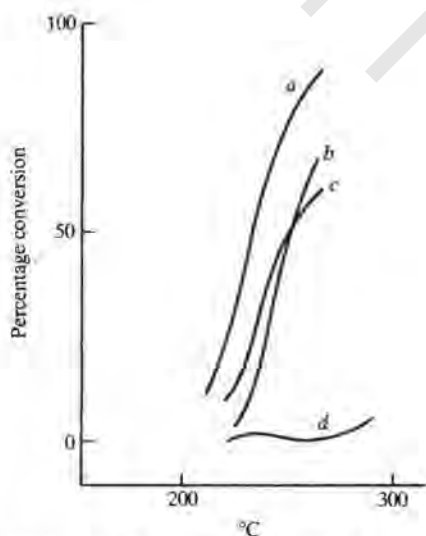
الشكل رقم (٧، ١٨). حفز-منتقى للشكل (a) متفاعل (b) ناتج (c) حالة انتقالية.

الحفز الانتقائي لشكل المادة المتفاعلة Reactant shape - selective catalysis

تتضح عملية الحفز المختار لشكل المادة المتفاعلة في انتزاع الماء من البيوتانولات Butanols. لو أن Butan-1-ol (-n بيوتانول) و Buton-2-ol (أيزوبيوتانول) تم انتزاع الماء منها أما فوق زيوليت Ca-A أو زيوليت X-Ca، فنشاهد اختلافاً في النواتج المتكونة.



يكون للزيوليت X نوافذ أكبر بالقدر الكافي لمروور كل من الكحولين بسهولة وينحصر كلاهما إلى تحوّل للألكينين alkene المقابل. فوق الزيوليت A، من ناحية ثانية، يكون انتزاع الماء من الكحول مستقيم السلسلة عملية مباشرة، لكن حتماً لن يتحول أي من الكحول متفرع السلسلة، حيث إنها ستكون كبيرة جداً لكي تمرّ خلال النوافذ الأصغر للزيوليت A. يلخص الشكل رقم (٧، ١٩) هذه النتائج. لاحظ أنه عند درجات حرارة أعلى يبدأ المنحنى d في الارتفاع. يكون هذا بسبب أن اهتزازات الشبكية تزيد مع درجة الحرارة، جاعلة فتحة المسام أكبر بدرجة طفيفة وبالتالي تبدأ في إمرار buton-2-ol. إن التحول الطفيف جداً عند درجات الحرارة الأقل من المعتاد أنه يحدث على مواضع خارجية.

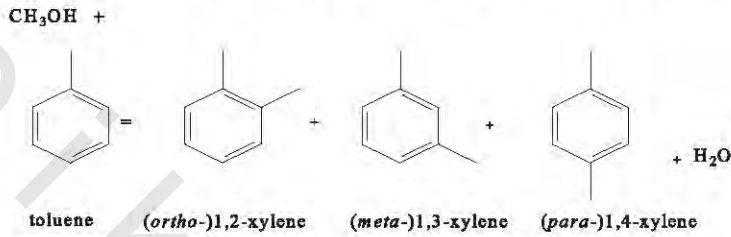


الشكل رقم (٧، ١٩). انتزاع الماء من (a) أيزوبيوتانول على Ca-X (b) ن-بيوتانول على Ca-X (c) ن-بيوتانول على Ca-A (d) أيزوبيوتانول على Ca-A.

الحفز الانتقائي لشكل الناتج Product shape -selective catalysis

تزودنا واحدة من العمليات الصناعية باستخدام ZSM-5 بمثال للحفز المختار لشكل الناتج: إنتاج 1,4-(para)-xylene. يستخدم البارازيلين *para-xylene* في تصنيع حمض tetraphthalic، المادة الأولية لإنتاج ألياف البولي أستر مثل "ترلين" "Terylene".

تنتج الزيولينات xylenes في عملية الألكلة alkylation التولوين بالميثانول:

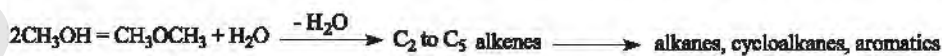


تحدث انتقالية للتفاعل فوق ZSM-5 بسبب الفرق في معدلات الانتشار للأيسوميرات المختلفة خلال القنوات. يتم إثبات هذا بملاحظة أن الانتقائية تزيد مع زيادة درجة الحرارة، مشيرة إلى الأهمية المتزايدة لقيود الانتشار. يكون معدل الانتشار للبارا-زيلين حوالي 1000 مرة أسرع من الأيسوميرين الآخرين. يوضح نموذج الحاسوب في الشكل رقم (٧،٢٠) لماذا لا يمكن للميتا، والأرثو-زيلين أن يدخل نافذة الحلقة -10 بسهولة وبالتالي لا يمكن أن ينتشر على طول القنوات. تتم عملية الأيسومرية بداخل المسام، ومن ثم ينتشر البارا-زيلين خارجياً، بينما يتم اقتناص كل من الأيسوميرين بارا، وأرثو- و *ortho-*، ويكون لديها وقت أطول للتحويل إلى الشكل بارا قبل الهرب. يتم إحراز تحول انتقائي حتى 97% إلى البارا-زيلين بالمعالجة المناسبة لهذا الحفاز. إن استخدام حفاز زيوليت يجعل هذا عملية أكثر اخضراراً عن استخدام تفاعل الألكلة التقليدي باستخدام CH₃I فوق حفاز AlCl₃ أو FeCl₃، حيث يتم إنتاج منتج نقي بحاصل جيد وبالإمكان إعادة توليد حفاز الزيوليت.

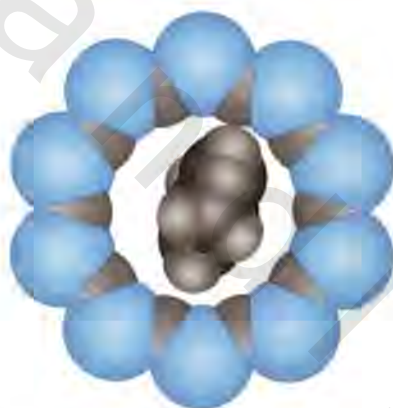
يستخدم ZSM-5 أيضاً كحفاز في إنتاج أحادي ميثيل البنزين من البنزين والإيثان؛ يكون عالي الانتقاء للمنتج أحادي الاستبدال، الذي هو بشير الأستيرين styrene، ومرة أخرى لا يستخدم كلوريد الألومنيوم الضار الذي كانت تطبقه طريقة فريدل-كرافت Friedel-Crafts القديمة.

يستخدم ZSM-5 أيضاً كحفاز لتحويل الميثانول إلى هيدروكربونات - الميثانول إلى جازولين أو طريقة MTG. اكتسب هذا البحث أهمية خاصة في نهاية السبعينيات عندما كان هناك نقص في إمدادات البترول وارتفعت الأسعار بحدّة. تبعاً لهذا، تم تحرير مزيد من البترول وانخفضت الأسعار ويتم إيقاف مزيد من البحث مؤقتاً. من

ناحية ثانية، جعلت حالة عدم الاستقرار السياسي في الشرق الأوسط من هذا البحث طريقة مهمة. أحضرت نيوزلندا التي لا تملك احتياطي بترول ولكن مصدراً للغاز الطبيعي (CH₄) الخطة الأولى من MIG على البخار في عام 1986. يتم تحويل الميثان أولاً إلى ميثانول CH₃OH، من ثم يتم تجفيفه (انتزاع الماء) جزئياً إلى ثنائي ميثيل الأثير والماء. يتم تجفيف هذا أكثر ليعطي إيثين والكينات الأخرى التي تتفاعل بسرعة لتعطي نطاقاً من الهيدروكربونات.



يُنتج التحول فوق ZSM-5 هيدروكربونات متفرعة السلسلة وهيدروكربونات أروماتية في المدى C₉ - C₁₀، تكون مثالية لوقود الأوكتان العالي الخالي من الرصاص. اعتُمد أن جزيئات الميثانول تدخل ZSM-5 خلال القنوات الحلزونية الأكثر تقييداً، تتفاعل عند الفجوات حيث تقاطع المسام، ومن ثم تخرج الهيدروكربونات الأكبر خلال القنوات المستقيمة فيما يسمى بتنظيم مرور جزيئي *molecular traffic control*.



(a)



(b)

الشكل رقم (٧،٢٠). نماذج بالحاسوب توضح كيف (a) يتلائم البار-زولين تماماً في مسام ZSM-5 (b) يكون الميثا-زولين كبير جداً للانتشار خلال المسام. شاهد إدراج اللون في صفحة 356.

الحفز الانتقائي لشكل الحالة الانتقالية Transition -state shape -selective catalysis

في عملية الألكلة العبرية transalkylation لثنائي ألكيل البنزينات، المحفزة بحمض، تتقل واحدة من مجموعات الألكيل من جزئ إلى آخر. يشمل هذا التفاعل البيوجزيئي ثنائي فنيل البنزين كحالة انتقالية. عندما تنهار الحالة الانتقالية، يمكنها أن تتفسخ لتعطي إما الأيسومير 1,2,4- أو الأيسومير 1,3,5- بالإضافة إلى أحادي ألكيل البنزين. عندما يكون الحفاز المستخدم هو موردينيت (الشكل رقم ٧, ١٨ (c))، تكون الحالة الانتقالية لتكوين الأيسومير 1,3,5- المتماثل كبيرة جداً للمسام ويتكون الأيسومير 1,2,4- بحاصل مثوي غالباً 100%. (يُقارن هذا مع مخاليط الاتزان التي تتجه فيها الأيسوميرات المستبدلة بشكل تماثلي إلى أن تكون هي السائدة).

يُحسّن تشييد الزيوليت مفتوحة الهيكل التركيبي عدد المواضع النشطة التي يمكن عبورها بواسطة الحفاز بشكل كبير. لقد قُدِّر أن ZSM-5 يكون له تحول بأكثر من 300 جزئي لكل موضع نشط في الثانية أثناء عملية التكسير، وأن العمليات الأخرى مثل أيسومرية الزيلين تكون أيضاً أسرع بتحول حتى 10^7 جزئي لكل موضع نشط في الثانية.

(٧, ٦) تراكيب سيليكات ألومنيوم متوسطة المسام

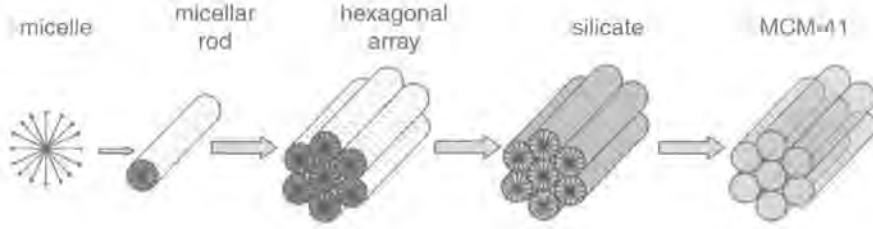
Mesoporous Aluminosilicate Structures

في عام 1992، طور علماء في شركة موبيل للأبحاث والتطوير المساهمة عائلة من مواد السليكات وسليكات الألومنيوم، M41S، التي كان لها مسام أوسع بكثير جداً عن الزيوليت التقليدية. تقع المسام في هذه المواد في المدى من 1.5 إلى 10 nm، وينشأ عنها الاسم جوامد متوسطة المسام mesoporous. يكون هناك ميزة ضخمة في امتلاكها مسام أكبر: تكون مساحة السطح للمواد كبيرة جداً، بإمكان الانتشار خلال المادة أن يكون أسهل وأسرع، لا يتم انسداد المسام بسهولة ويمكن أن تستخدم في تفاعلات طور سائل، بعكس الزيوليتات التي تستخدم عادة للغازات والأبخرة. تكون المسام، مع هذا، صغيرة بالقدر الكافي لتوفير تأثيرات انتقاء للشكل، ويمكن لحوائط المسام أن يتم تعديلها بامتلاك مجاميع وظيفية مضافة. إن الاحتمالات لمثل تلك الجوامد تكون مثيرة جداً بسبب أنه بالإضافة إلى التواء الأكثر وضوحاً في الحفز الانتقائي لشكل، قد يؤدي الامتزاز والغرلة الجزئية، إدراج الفلزات في الهيكل التركيبي إلى حفازات جديدة وأفضل. إن تطبيقاتها كمُضيفات أو عوائل للعناقيد النانوية بخواص مغناطيسية، بصرية وإلكترونية مفيدة وتكون أسلاك جزئية في القنوات هي الآن أيضاً قيد البحث.

إن المادة المتوسطة المسام التي لاقت الاهتمام الأكبر حتى الآن هي MCM-41. إن لها نسقاً سداسياً عالي التنظيم من وحدات متوسطة المسام منتظمة الحجم ويمكن أن يكون لها مساحة سطح ضخمة بقيمة 1200 m^2 لكل جرام. يتم صنعها بتقنية قالب معايرة *templating technique*، حيث إن جدران المسام المتوسطة من السليكات أو سليكات الألومنيوم (المنوسليكات) بدلاً من أن تتكون حول جزيء أو أيون منفرد، فإنها تكون تجمعاً من الجزيئات يعرف على أنه جزيء أو أيون غرويّ مذيّل *micelle*. في محلول من أيونات السليكات أو السيلكات والألومينات تكون المواد الخافضة للتوتر السطحي *surfactants*، الكيل ثلاثي مثيل أمونيوم طويلة السلسلة الكاتيونية $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{X}^-$ جزيئات أو أيونات غروانية شبيهة بالقضيب (الشكل رقم ٧، ٢١)، مع ذيول غروانية تتجمع معاً داخل القضان وتتكون الرؤوس الكاتيونية في الخارج؛ تكون أيونات السليكات/ألومينات تكسية أو تصفيح حول الجزيئات الغروية. تتجمع أو تراصف هذه الغرويات المطلية بالسليكات على طول محاور القضيب لتكسب تقنية التشييد الاسم النمذجة المعيارية لبلورة سائلة *liquid crystal templating*، وتحت ظروف حرارية- مائية يترسب هذا التركيب متوسط المسام خارج المحلول. تزيل كلسنة المادة الصلبة المرشحة في الهواء عند درجات حرارة حتى 700°C قالب المعايرة وتنتج مادة صلبة متوسطة المسام. كما ستوقع، تحدد طول سلسلة الألكيل حجم المسام؛ حيث $n = 11, 13$ و $n = 15$ ، تكون أقطار المسام 300، 340 و 380 nm، على التوالي، لكن عندما تكون $n = 5$ ، لا تتكون الغرويات ويتكون بدلاً منها زيوليتات مثل ZSM-5 حول قالب معايرة لأيون منفرد. إن إضافة ثلاثي ميثيل البنزين إلى مخلوط التشييد يزيد من قطر المسامة بحوالي 2 nm. لقد وجد أن الترتيب السداسي من المسام في MCM-41 يكون عالي التنظيم، بالرغم من الفوضى التي تحدث بداخل الجدران الفعلية، لقد تم أيضاً إنتاج تراكيب متوسطة المسام مثل MCM-48 المكعب d و MCM-50 صفائحي التركيب.

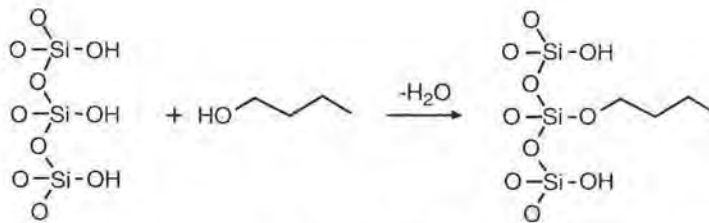
للجوامد متوسطة المسام احتمالية كبيرة جداً للاستخدام كحفّازات غير متجانسة، التي لها ميزة كونها أسهل في الاستخدام عن الحفّازات المتجانسة حيث يمكن فصلها بالترشيح بنهاية التفاعل. إن كثيراً من البحث قد ذهب للتحسينات المتنوعة للتراكيب لجعلها مناسبة لتفاعلات معينة. يمكن للجدران من سيليكات الألومنيوم للمواد المتوسطة المسام أن يتم تحسينها بعدة طرق:

- بتشبيد مباشر.
- بالتطعيم على السطح باستخدام الكحولات، سيلانولات *Silanol*s أو مركبات عضوية سليكونية.
- تحسين أكثر للسطح الوظيفي بتفاعل كيميائي أو بالتسخين.



الشكل رقم (٧، ٢١). (a) طريق تحضير محتمل لتكوين MCM-41 بنموذج معايرة لبلورة سائلة (b) رسم بالحاسوب لجزيئات الإيثان والميثان بداخل واحد من المسام السداسية لـ MCM-41. لاحظ إدراج اللون في صفحة 356 (Courtesy of Vladimir Gusev, Romania).

يمكن تحضير MCM-41 المعدل عضوياً مباشرة باستخدام سيلانات أكسيدية قلوية (alkoxysilanes) أو سيلوكسانات عضوية (organosiloxanes) في مخلوط التشييد، هكذا يتم طلاء الجدار الداخلي من المسام بمجموعات وظيفية. يبين الشكل رقم (٧، ٢٢) مثلاً على تفاعل التكتيف لكحول بمجموعات سيلانات سطحية لتحسين جدار المسام.

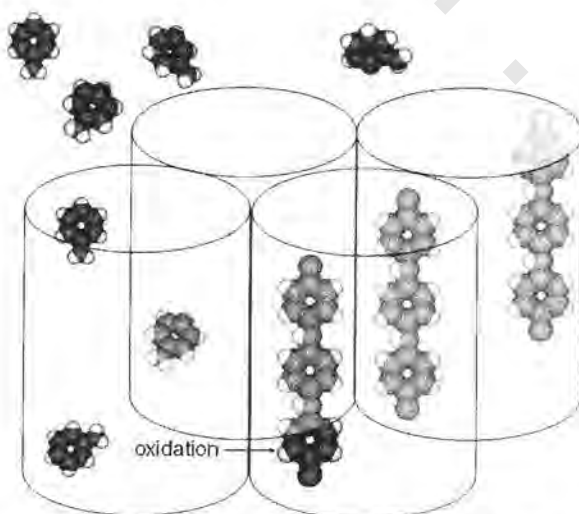


الشكل رقم (٧، ٢٢). تكوين رابطة الـ Si-O-C على سطح السليكات.

يمكن للعناصر الانتقالية ومعقداتها أن تستقر في المسام الوسطية أو تُدمج في التركيب لتعمل حفّارات فلزية مدعومة بالسليكا. على سبيل المثال، يمكن لحفّازات التيتانيوم لأكسدة انتقائية أن تتكون بتعديل التركيب الوسطي المسام إما بواسطة Ti مطعم على السطح (Ti/MCM-41) أو Ti مستبدل بداخل الهيكل التركيبي (Ti-MCM-41). تصنع النسخة المطعمة الحفّاز الأفضل لعملية أكسدة فوقية epoxidation للألكينات باستخدام البيروكسيدات وتكون لها مقاومة جيدة لعملية نزع الفلز.

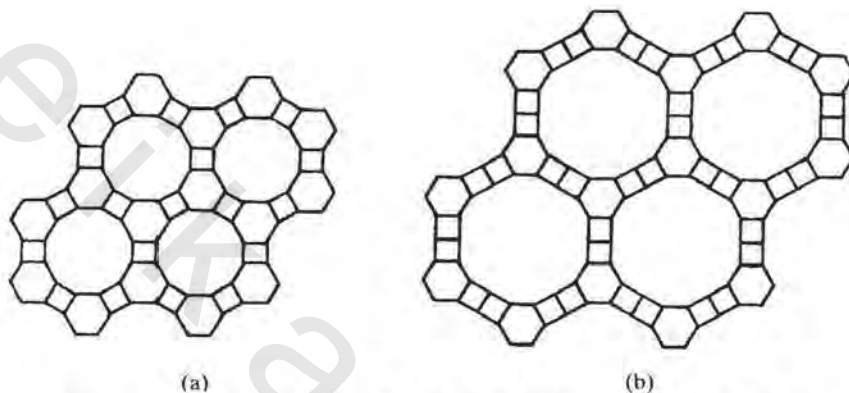
يمكن للعناقيد الصغيرة من الفلز أن تُدمج بداخل مسام MCM-41 بواسطة كبسلة مركب عضو معدني بالامتصاص، ومن ثم تفكيكه عند درجات حرارة منخفضة (2- 300 °C). يتم عمل عناقيد Sn-MO بحجم النانومتر بهذه الطريقة.

لقد تم تكوين البولي أنيلين polyaniline في مسام MCM-41 المستبدل بـ Cu أو Fe بواسطة امتزاز بخار الأنيلين يليها بلمرة مؤكسدة (الشكل رقم ٧، ٢٣). وتظهر هذه الأسلاك الجزيئية molecular wires توصيلاً إلكترونياً مميّزاً، رغم أنه يكون أقل من البولي أنيلين الكتلي. تنتج عملية التحلل الحراري للبولي أكريلونيتريل polyacrylonitrile سلسلة كربون تشبه الجرافيت، التي تملك موصلية الميكرووفيف بعشر مرات أكثر من البولي أكريلونيتريل الكربوني الكتلي. يكون لمثل تلك المواد احتمالية الاستخدام كمكثفات سعوية للتخزين في عمليات نقل المعلومات.

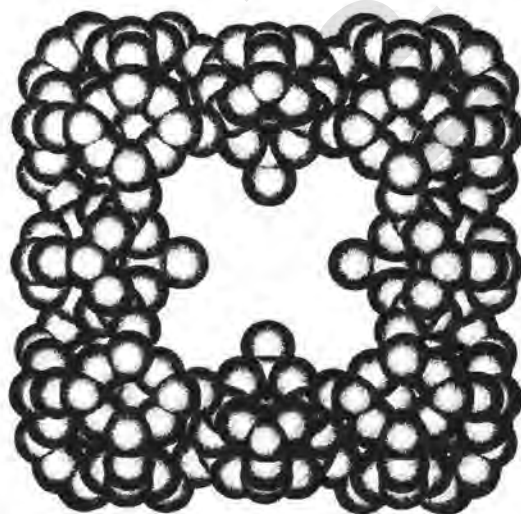


الشكل رقم (٧، ٢٣). كبسلة الأنيلين وتكوين بولي أنيلين في MCM-41.

الألومنيوم وسطية المسام يقع بعض الاهتمام في هذه التراكيب كبيرة القنوات في إمكانية ساحتها لحدوث بعض التحولات الحفزية باستخدام جزئيات تكون كبيرة القنوات باستخدام جزئيات تكون كبيرة جداً لكي تدخل قنوات بحجم قنوات الزيوليت التقليدية؛ إحدى الأمثلة على هذا، هي تسجيل هدرجة الأوكتان الحلقي باستخدام VPI-5 المستبدل بالروديوم. تقع الاحتمالات الأخرى في تكوين مركبات جديدة.



الشكل رقم (٧، ٢٤). رسومات إسقاط تركيبية تخطيطية لـ (a) ALPO-5 و (b) VPI-5.



الشكل رقم (٧، ٢٥). إطار الجالوفوسفات المشيد، كلوفيريت، ممثلة على هيئة كرات مظلمة بأنصاف أقطار فان درفالس. (From C.R.A. Catlow 9ed.) (1992) *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, London. (Reproduction with permission of Academic Press Ltd.)

(٧,٨) مواد جديدة

New Materials

لقد تشعب البحث في الزيوليتات في محاولة لتحضير مواد جديدة بإدخال عديد من الجزيئات والأيونات في أفضاص هذه التراكيب المجهرية والوسطية المسام. كان المثال الأول لهذا هو تحضير صبغة الألترامارين (اللازورد) المستخدمة في العديد من مواد الدهان والتلوين. إنها تعتمد على تركيب زيوليت الصوداليت وتحتوى على أيونات S_3^- مقتنصة في الأفضاص؛ إن هذا هو نفس الأنيون الموجود في منرال لايس لازولي lapis lazuli، الذي إليه يتم منح اللون الأزرق الجميل. إن معاملة الزيوليتات مثل زيوليت-صوديوم Y مع بخار الصوديوم يقتنص أيونات Na_4^{3+} في الفجوات التي تمنح لوناً أحمر غامق.

ركزت مساحة معينة من البحث على ترسيب مواد أشباه موصلات في أفضاص الزيوليت. تظهر الدقائق النانومترية الناتجة (أحياناً تسمى نقاط كمية quantum dots) تأثيرات حجم كمية في خواصها الفيزيائية (يكون لها خواص إلكترونية، مغناطيسية وبصرية مثيرة التي هي نتيجة لحجمها عن كونها نتيجة لتركيبها الكيميائي). إحدى الأمثلة على هذه هي نطاق الفجوة الضيق لشبه الموصل CdS الذي يكون في التركيزات المنخفضة عناقيد مكعبية منفصلة، (CdS) في أفضاص الصوداليت من الزيوليت A، X، Y. تبدأ هذه العناقيد في الامتصاص في UV عند 350 nm في CdS الحجمي أو الكتلي، ولا تظهر الانبعاث الكثيف للمركب الكتلي. كلما ازداد ملء المسام للزيوليت تصبح الدقائق النانوية متصلة فيما بينها مكونة عناقيد أعظم، وتنتج مواد بخواص وسطية بين تلك للدقائق المنفصلة وأشباه الموصلات الكتلية؛ تنزاح حافة الامتصاص إلى 420 nm، ويظهر انبعاث قوى. تمت كبسلة بعض أشباه الموصلات الأخرى مثل Se، Te، GaP بهذه الطريقة، على أمل أن هذا البحث سوف يؤدي إلى احتمالات لترانستورات بصرية وأدوات تخزين بيانات بصرية. تشمل بعض الضيوف الأخرى التي يمكن إدماجها بداخل أفضاص الزيوليت وبداخل التراكيب وسطية المسام فلزات الأتلاء، الفضة وأملاح الفضة، السليوم وبوليمرات موصلة متنوعة.

يكفي القول بأن هذه المواد الجديدة يتم فحصها نسبة إلى خواصها الفيزيائية المثيرة، التي من ثم يكون لها احتمالية الاستقلال التجاري- خواص مثل شبه الموصلية- الموصلية الضوئية، الموصلية بأيون سريع، الانبعاث الضوئي (التألق) وتأثيرات الحجم الكمي.

(٧, ٩) منرالات (معادن) الطفل

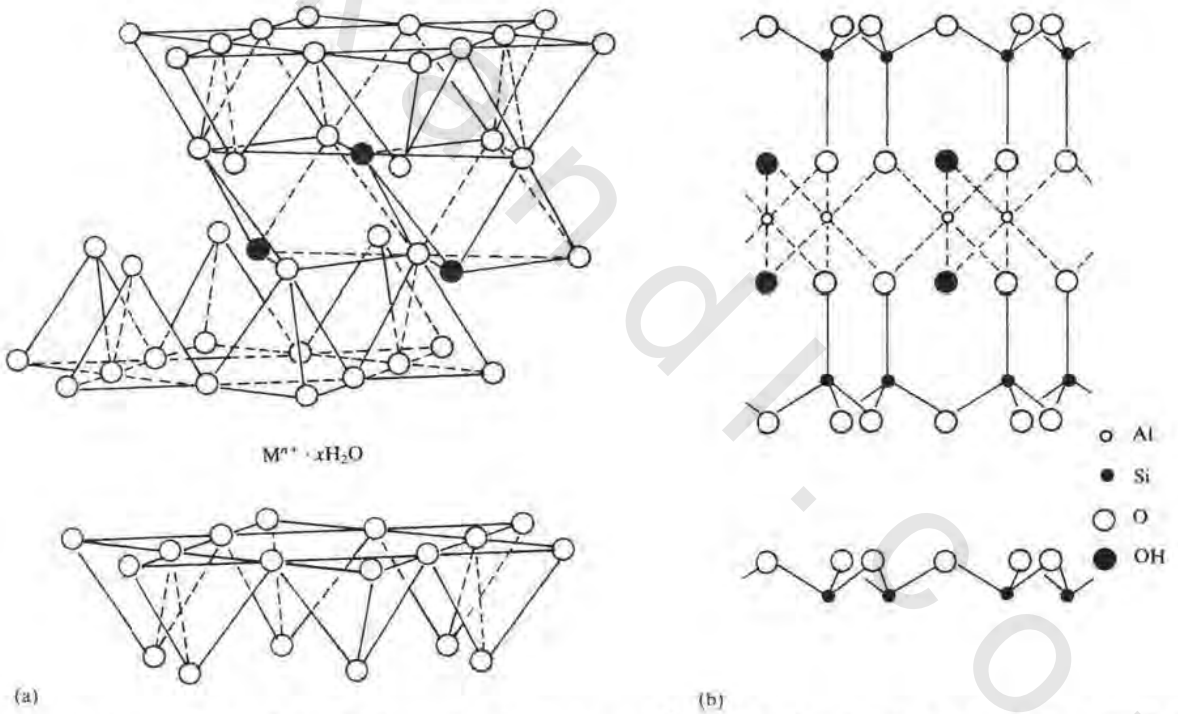
Clay Minerals

مماثلة للزئوليتات، تكون الطفلات smectite فئة من معادن سليكات الألومنيوم المتواجدة طبيعياً. تكون غالباً موجودة في التربة والرسوبيات وبعض المترسبات الكبيرة، مثل بنتونيت bentonite (يتكون أساساً من المونتمورلونيت montmorillonite البيدلتي beidellite) وتوجد في كورنوال Cornwall، المملكة المتحدة وولاية ويومنج Wyoming، USA. تكون للطفلات السمكتيتية smectite تركيب طبقي أساسي الموصوف في الشكل رقم (٧, ٢٦)؛ إنه يتكون من طبقات متوازية من ألواح سليكات $[SiO_4]$ رباعية وألواح ألومينات $[Al(O,OH)_6]$ ثمانية. تحتوي طبقات السليكات على رباعيات $[SiO_4]$ تتصل كل منها خلال ثلاثة أركان لتكون طبقة لا نهائية. تحتوي طبقات الألومينات على مستوى من أيونات الألومنيوم متناسقة ثنائياً ومتصلة بالحافة (الضلع)، مشطورة بين لوحين متجهين إلى الداخل من رباعيات $[SiO_4]$ المتصلة بالركن. إذا لم يكن هناك استبدال لـ Si أو Al، من ثم تكون الطبقات متعادلة كهربياً، منتجة المعدن بيروفليت pyrophyllite. تتكون في الطفلات السطحية الأوجه، تراكيب مختلفة بسبب إمكانية حدوث استبدال السيلكون والألومنيوم في الطبقات الرباعية والثمانية بأيونات فلز، وتكون الشحنة السالبة موزعة على أكسجينات الطبقة السطحية، ويمكن استرجاع أي تعادل للشحنة بكاتيونات طبقة بينية (عادة Na^+ أو Ca^{2+}). على سبيل المثال، في المونتمورلونيت تكون سدس أيونات Al^{3+} تقريباً قد تم استبدالها بـ Mg^{2+} ، بينما في البيدلتي يكون حوالي 1/12 من Si^{4+} قد تم استبدالها بـ Al^{3+} . يمكن تمييز العضوين المختلفين من الزمرة السطحية من الطفلات بنوع وموضع الكاتيونات في الهيكل التركيبي.

يعطي التركيب الطبقي المتميز من هذه الطفلات خواص التبادل الأيوني والإححام التي يمكن أن تكون مفيدة جداً. يمكن للجزيئات مثل الماء وجزيئات عضوية قطبية مثل الجليسرول أن يتم إححامها بسهولة بين الطبقات وتتسبب في انتفاخ الطفلة. يدخل الماء منطقة بين الطبقات كأعداد صحيحة من جزيئات الماء. لكن يمكن لصدويوم أن يكون له طبقة، طبقتان أو ثلاث طبقات من الماء؛ يتسبب هذا في زيادة المسافة بين الطبقات تدريجياً من حوالي 960 pm في الطفلة المنزوعة الماء إلى 1250، 1550 و 1900 pm كلما تكونت طبقة متتالية من الماء.

تكون كاتيونات Na^+ و Ca^{2+} التي تصنع تعادل الشحنة بسبب استبدال Si و Al في الطبقات بفلزات أخرى عادة متمياً وتقع في مناطق بين الطبقات، ترتبط ارتباطاً ضعيفاً بالطبقات السطحية. تسمى هذه عادة بكاتيونات قابلة للاستبدال exchangeable cations ويمكن استبدالها بسهولة بكاتيونات أخرى باستخدام طرق تبادل أيوني أو

بالبروتونات في شكل H_3O^+ لتكوين طفّل حمضي. تكون مثل تلك الطفّلات الحمضية حفّازات مفيدة جداً عندما تدخل جزيئات المتفاعل مناطق بين الطبقات. لسنوات عديدة استخدمت الطفّلات المطورة كحفّازات لتكسير النفط الخام إلى بنزين، رغم أنه قد تم استبدالها بزيوليتات أكثر ثباتاً من الناحية الحرارية وأكثر انتقائية. من ناحية ثانية، يمكن للطفّلات سطحية الأوجه أن تستعمل للبلمرة الثنائية لحمض الأوليك oleic acid وتحويل الهكسين hexene إلى ثنائي هكسيل الأثيرات dihexyl ethers، وتكوين خلاص الإيثيل من حمض الإيثانول ethanoic acid والإيثين ethene. لقد تركزت الأبحاث الحديثة على حفّازات الطفّل على إدخال معقدات فلز بداخل المنطقة بين الطبقات لكي تعمل كمركز حفزي وعلى تكوين دعائم جزيئية قوية لكي تشد المناطق بين الطبقات بعيد - فيما يسمى بعملية التدعيم pillaring.



الشكل رقم (٧، ٢٦). تركيب نموذجي للطبقات في طفّلة سميستيت smectite clay (a) تظهر فقط الإطار أكسجين/هيدروكسيل (b) يصف أيضاً مواضع الألمونيوم والسليكون.

إحدى المشكلات في استخدام الطفّلات كحفّازات أنه عند درجة حرارة عالية ($> 200^\circ C$) تبدأ هذه الطفّلات في فقد الماء وتنهار المنطقة بين الطبقات. كثيراً من الجهد قد تم بذله في تكوين دعائم ثابتة عند درجة

الحرارة التي تشد المناطق بين الطبقات بعيداً، حتى عند درجة حرارة عالية وفي غياب مذيب انتفاخ لتكوين منطقة بين الطبقات كبيرة تؤدي عملية التدعيم إلى شبكية مسامية بين الطبقات مماثلة لقنوات الزيوليت (الشكل رقم ٧, ٢٧) أملاً في أنه بواسطة التحكم في الحجم ومسافات الفصل للدعامات، يمكن عمل أحجام مسام أكبر عن تلك للزيوليت. بسبب أن الطبقات تكون مشحونة سلباً، تكون الدعامات الجزئية التي استخدمت في عملية التدعيم كاتيونات كبيرة مثل أيونات رباعي الكيل أمونيوم tetraalkyl ammonium ions وأيون كيجين " Al_{13} " Keggin ion $[Al_{13}O_4(OH)_{28}^{3-}]$ ؛ بمجرد إدماج الأيون تُسخن الطغلة لانتزاع الماء منها، لتنتج أعمدة من عنايد صغيرة من الألومينا (Al_2O_3) التي تكون ثابتة حرارياً حتى $500^\circ C$. يمكن لدعامات أخرى أن تتكون من السليكا، ومن أكاسيد فلزات متنوعة مثل الحديد، الزركونيوم والقصدير.

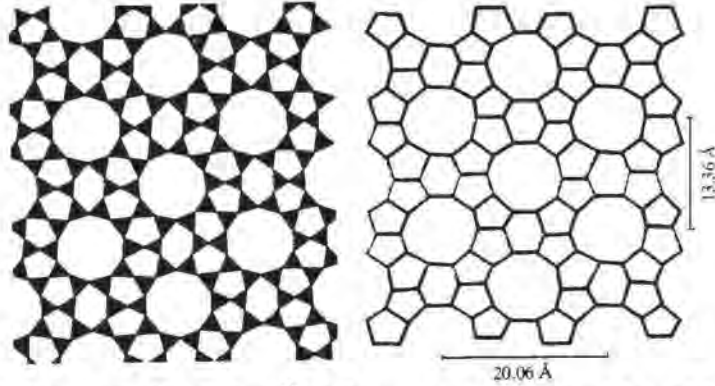


الشكل رقم (٧, ٢٧). تمثيل تكون دعامات في طغلة سميستيت حيث تكون P^{n+} هي كاتيون الدعامات.

ملحق (٧, ١٠)

Postscript

ننهي هذا الفصل بمقولة من محاضرة للبروفيسور ج.م. توماس J.M. Thomas. ينبغي أن تكون مسروراً بهؤلاء من أمثالك الذي بدأوا في حب النماذج وتمائل المواد الصلبة البلورية. يمثل الشكل رقم (٧, ٢٨) على اليمين تركيباً إسقاطياً للزيوليت بصدد الدراسة، حفاز صناعي اكتشف في نيوجرسي في عام 1975. تم استنباط تركيبه من حوالي ست سنوات. على اليسار أعدت إنتاج نموذج مصنوع على الحائط في مسجد بمدينة باكا بأذربيجان في 1086AD. لهاتين الصورتين نفس النموذج تماماً. "لاشيء جديد تحت الشمس".



شكل رقم (٧، ٢٨). حول حلقة عشرية في حفاز زيوليت مشيد، مثل تخطيطياً على اليمين، ثنائي حلقات خماسية وحلقتان سداسيتان تكون موجودة. في نفس التسلسل بالضبط تحيط الحلقات الخماسية والسداسية بحلقة الأضواء العشرة في نموذج على اليسار.

الأسئلة

Questions

- ١ - يكون للزيوليت قمة منفردة في طيف ^{29}Si MAS NMR عند 89 ppm وله نسبة $\text{Si}/\text{Al} = 1$ ، علق على هذه الملاحظات.
- ٢ - تم تحضير سلسلة من الزيوليتات تتزايد في نسبة Si/Al . لقد وجد أن النشاط الحفزي يتزايد أيضاً حتى تكون النسبة حوالي 15:1 ثم تنحدر بعد ذلك. اقترح سبباً لهذا.
- ٣ - عند تحميل الزيوليت A (شكل Ca)، بالبلاتين، وجد أنه حفاز جيد لأكسدة مخاليط الهيدروكربونات. من ناحية ثانية، لو احتوى المخلوط على هيدروكربونات متفرعة السلسلة فإنها لا تتفاعل. اقترح سبباً محتمل.
- ٤ - يمكن لكل من الإيثين والبروين أن ينتشرا في قنوات حفاز موردينست المستخدم في الهدرجة. اشرح لماذا يتم إنتاج الإيثان فقط.
- ٥ - اشرح لماذا عندما يتم تكسير ٣-ميثيل البنتان و ن-هكسان فوق الزيوليت A (شكل Ca)، لإنتاج هيدروكربونات أقل، تكون نسبة تحويل ٣-ميثيل بنتان أقل من 1% بينما تكون 9.2% في ن-هكسان.
- ٦ - عندما تتم ألكلة الalkylation التولوين بواسطة الميثانول بحفاز ZSM-S تضاعف الزيادة في حجم الحبيبة البلورية من 0.5 إلى 3 μm تقريباً كمية البارازيلين الناتجة. اقترح تفسيراً محتملاً.
- ٧ - يقل تردد الشد لمجموعة الهيدروكسيل المتلازمة مع مواضع برونستد في الزيوليتات المنزوعة الكاتيون في المدى من 3600 إلى 3660 cm^{-1} في طيف الأشعة تحت الحمراء. كلما زادت نسبة Si/Al في الإطار يميل هذا التردد إلى أن يتناقص. ما الذي تقترحه حول الحامضية للزيوليتات العالية في نسبة السيلكون.