



ЕЧЕВСКИЙ Геннадий Викторович – доктор химических наук, заведующий лабораторией каталитических превращений углеводородов Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск). Автор и соавтор 220 научных публикаций и 50 патентов

Новые цеолиты: все включено

Сегодня цеолиты – природные и искусственные минералы с каркасной микроструктурой, обладающие уникальными каталитическими и адсорбционными свойствами, используются в самых разных областях человеческой деятельности. За последние годы научные коллективы из Южной Кореи, Испании, Китая, России, Франции и Германии достигли больших успехов в «усовершенствовании» этих материалов, создав ряд цеолитов с дополнительной системой крупных пор. Эти результаты в 2011 г. были отмечены в ежегодном рейтинге десяти наиболее важных научных достижений по версии «Science»

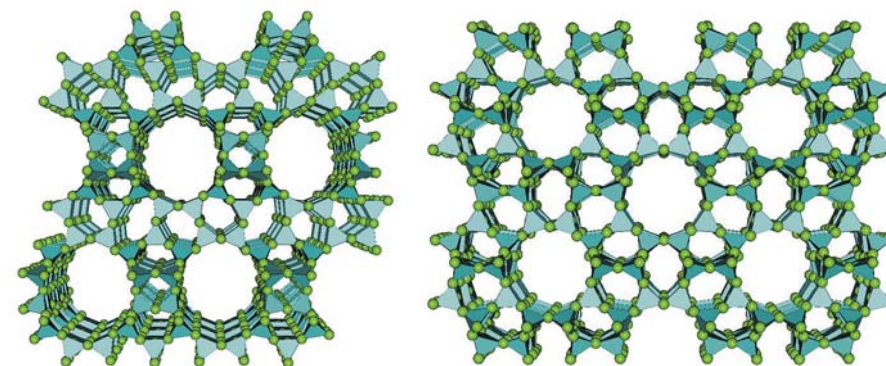
Ежегодно в мире используется более трех миллионов тонн цеолитов. Их применяют для производства экологически чистых моющих средств, аксессуаров для домашних животных и многих других потребительских товаров. В промышленности цеолиты используются в качестве катализаторов в нефте- и газопереработке, синтезе органических веществ, а также в качестве поглотителей при осушке и очистке попутного нефтяного и природного газа.

Кристаллическая структура цеолитов с их регулярно расположенными порами микроскопических размеров делает эти материалы идеальной основой для создания систем очистки воздуха и воды в космических кораблях и на подводных лодках. Так, способность цеолитов поглощать радиоактивные нуклиды – ионы цезия, стронция и йода, была использована для дезактивации воды, загрязненной радиоактивными веществами во время катастрофы на японской атомной станции Фукусима-1.

Несмотря на такие очевидные достоинства цеолитов, максимально эффективно использовать возможности этих материалов бывает затруднительно. Дело в том, что их структурные поры, в которых как раз и расположены активные в каталитических реакциях центры, очень малы (их диаметр составляет обычно 0,4–1,0 нм), при этом они расположены в глубине кристаллов. Из-за этого большие органические молекулы не могут проникнуть внутрь цеолитов и реагируют только с активными центрами на внешней поверхности кристаллов, к которым ведут большие транспортные поры. Внешняя поверхность цеолитных кристаллов мала и составляет всего несколько процентов от их общей поверхности, поэтому химические превращения крупных молекул на классических микропористых цеолитах практически не идут.

Чтобы преодолеть эти трудности, современные исследователи сосредоточили свои усилия на создании искусственных цеолитов, в которых наряду с микропорами существует развитая система внутрикристаллических мезо- (10–100 нм) и макропор (более 100 нм). Это далеко не просто: нужно суметь сохранить кристаллическую структуру материала, отвечающую за

Ключевые слова: цеолиты, катализатор, микропористый, мезопористый, наноразмерный, деламинирование.
Key words: zeolites, catalyst, mesoporous, microporous, nanodimensional, delamination



Структура цеолитов – каркасная: ионы кислорода, алюминия и кремния формируют пространственную сетку с достаточно большими для микроскопических масштабов каналами и порами. Слева – цеолит структуры Beta с каналами диаметром 1,2 нм; справа – структуры MEL с каналами диаметром 0,55 нм

Термин «цеолиты» был введен в обращение еще в 1756 г. шведским минералогом Ф. А. Кронштедтом, но только спустя двести лет англичанин Р. М. Баррер (1948) опубликовал результаты первых исследований по синтезу цеолитов в лабораторных условиях.

С тех пор число этих исследований растет экспоненциальным образом. Только за три последних года структурная комиссия Международной цеолитной ассоциации утвердила 18 новых структурных типов, расширив число синтезируемых цеолитов с известным строением каркаса до 197

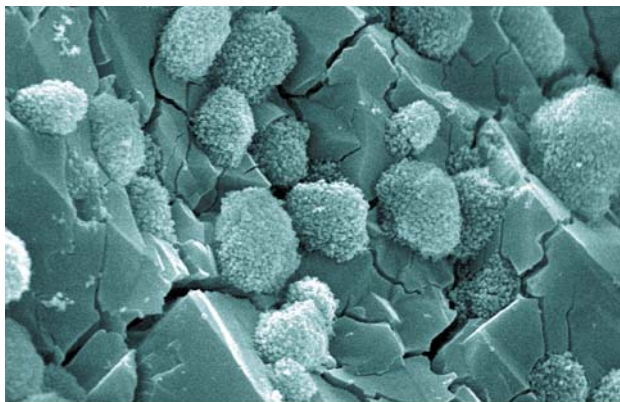
его уникальные каталитические свойства, и дополнительно создать сеть больших транспортных пор, чтобы практически все активные центры материала стали доступными для реагентов. Решить эту проблему на фундаментальном уровне позволяет поиск и создание новых цеолитных систем с заданными размерами собственных каналов и пор. Но такой поиск сложен, трудоемок и требует наличия хорошей экспериментальной базы и, соответственно, немалых финансовых вложений.

На сегодня разработано несколько основных способов «совершенствования» цеолитов. Во-первых, можно создавать мезопоры внутри материала с помощью химического травления или же выжиганием легко распадающихся под воздействием температуры органических добавок, вводимых во время химического синтеза

цеолита. Этот прием удобен технологически, однако контролировать размер и равномерность распределения получающихся при этом каналов сложно, поэтому в большинстве случаев не удается обеспечить полной доступности всех активных центров цеолита.

Можно также «деламинировать» цеолит – расщепить синтезированное вещество на слои или даже нити минимально возможной толщины, еще сохраняющие кристаллическую структуру исходного вещества. В этом случае достигается максимальная доступность активных центров кристаллической структуры, поэтому деламинированные цеолиты выглядят наиболее предпочтительными с точки зрения эффективности применения в катализе и других химических приложениях. Но и на этом пути подстерегает немало технологических трудностей: необходимо каким-то образом закрепить микроскопические частицы катализатора на том или ином связующем веществе, чтобы придать конечному изделию прочность и нужную пространственную конфигурацию. При этом в самом связующем веществе должны быть сформированы те же самые крупные транспортные поры, обеспечивающие доступ к частичкам деламинированного цеолита.

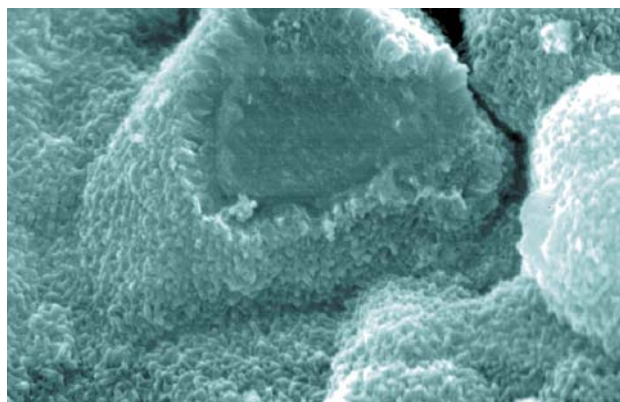
Один из наиболее перспективных путей заключается в выращивании кристаллов цеолита на специально сформированной подложке, уже содержащей в себе систему транспортных пор, при этом размер синтезируемых кристаллов не должен превышать нескольких нанометров. Так удастся решить основную задачу:



Эти нанокристаллы цеолита были синтезированы гидротермальным способом на специально подготовленной прочной подложке – микросферическом корунде с уже созданной системой транспортных мезо- и макропор. *Электронная микроскопия (ИК СО РАН)*

практически все активные центры цеолитов становятся «поверхностными» по отношению к цеолитной структуре, а благодаря закреплению этих кристаллов в ходе синтеза на готовом носителе с большими транспортными порами их активные центры становятся доступными для крупных молекул. Именно такими работами уже около десяти лет занимаются исследователи из Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (Новосибирск).

Преимущества разработанной в институте технологии синтеза нанокристаллических цеолитов открывают возможности для создания новых перспективных катализаторов для нефтехимической промышленности. При переработке прямогонных фракций нефти такие катализаторы позволят избирательно удалять тяжелые полиароматические соединения, тем самым увеличивая чистоту получаемых легких фракций, в частности, авиационного и дизельного топлива. Остающиеся после разделения нефтяных фракций тяжелые остатки могут быть разложены на более легкие, что увеличит выход ценных продуктов, таких как бензин, масла и т. п. А сжигаемый сегодня впустую в огромных количествах попутный нефтяной газ может быть каталитически «конденсирован» до бензола и других ароматических



соединений в недорогих каталитических установках непосредственно на местах добычи нефти. Это позволит не только в прямом смысле погасить газовые факелы, полыхающие по всей Сибири, но и с высокой экономической эффективностью получать ценное сырье для нефтехимической промышленности.

В более далекой перспективе усовершенствование методов синтеза новых цеолитных систем открывает путь не только для создания более дешевых, компактных и эффективных катализаторов, но и, вполне возможно, позволит открыть совершенно новые каталитические реакции. Количественные изменения в активности катализатора могут привести к качественным изменениям – катализатор со «вскрытыми» активными центрами может заработать совершенно иначе. Могут измениться маршруты каталитических реакций, т. е. появится возможность целенаправленно получать только определенные вещества. В отдельных случаях могут измениться даже термодинамически допустимые состояния равновесия химических реакций, что откроет возможности синтеза совершенно новых веществ.

Литература

Echevsky G. V., et al. Direct Insertion of Methane into C3 – C4 Paraffins over Zeolite Catalysts: a Start to the Development of New One-step Catalytic Processes for the Gas-to-Liquid Transformation // Applied Catalysis A. 2004. Vol. 258. No. 2. P. 159–171.

Na K., et al. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures // Science. 2011. V. 333. P. 328–332.