

VYUŽITÍ ZEOLITŮ A MESOPORÉZNÍCH MATERIÁLŮ V HETEROGENNÍCH KATALYTICKÝCH REAKCÍCH

ČAPEK L., BOTKOVÁ Š., SMOLÁKOVÁ L., PRIECEL P., BULÁNEK R., ČIČMANEC P., KUTÁLEK P., HÁJEK M.

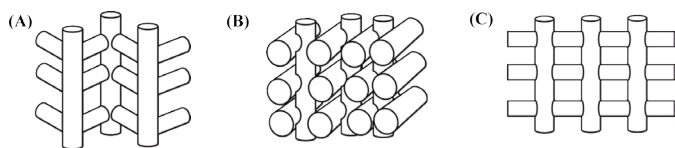
Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Katedra fyzikální chemie, libor.capek@upce.cz

Práce je zaměřena na využití zeolitů a mesoporézních materiálů pro přípravu heterogenních katalyzátorů a diskuzi jejich uplatnění v oxidativní dehydrogenaci ethanu, propanu a butanu, amoxidaci propanu a transesterifikaci rostlinného oleje.

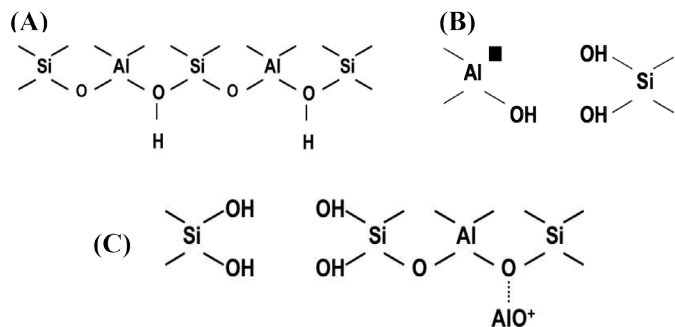
1 Zeolity a mesoporézní materiály

Zeolity jsou krystalické anorganické mikroporézní materiály na bázi hlinito-křemičitanů s přesně definovanou rigidní trojrozměrnou strukturou, jejíž základní stavební jednotkou jsou SiO_4 a AlO_4 tetraedry [1] (obr. 1). Jednotlivé tetraedry jsou navzájem spojeny přes společné můstkové kyslíky. Množství AlO_4 tetraedrů určuje negativní náboj mřížky, který je kompenzován mimo-mřížkovými protony (obr. 2) nebo anorganickými/organickými kationty. Koncentrace Al v zeolitu se obvykle vyjadřuje jako molární poměr Si/Al, který může nabývat hodnoty od 1 (vazby Al-O-Al jsou zakázány) do nekonečna. Hodnota Si/Al určuje například acidobazické vlastnosti a kapacitu iontové výměny. Mezi nejvýznamnější zeolity s nízkým poměrem Si/Al ($\text{Si/Al} < 10$) patří například zeolity X a Y a nejvýznamnějšími a nejnámějšími vysoko-silikátovými zeolity ($\text{Si/Al} > 10$) jsou ZSM-5, ferrierit a mordenit.

Obr. 1 – Ilustrace struktury zeolitu (A) ZSM-5, (B) beta a (C) ferrierit



Obr. 2 – Kyselá centra v zeolitu: (A) Brønsted centrum, (B) mřížkové Al-Lewis centrum a (C) mimomřížkové Al-Lewis centrum

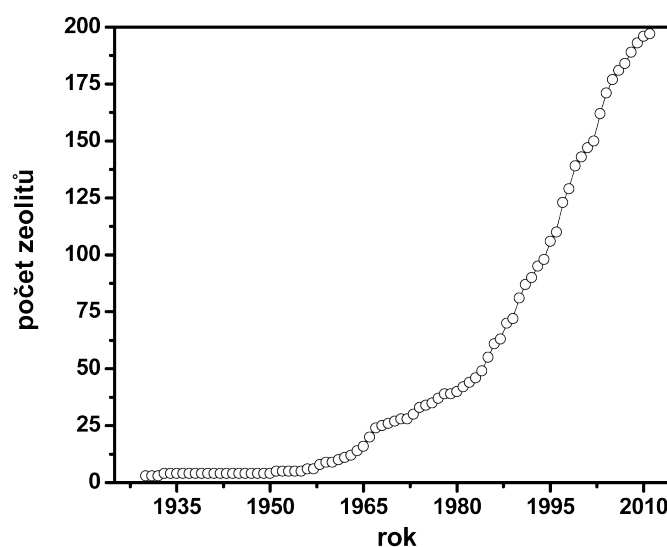


Přestože byly přírodní zeolity známy již v 19. století, v laboratoři byly materiály tohoto typu poprvé syntetizovány ve 40. letech 20. století a v 60. letech se začalo s jejich komerčním využitím [1]. Od té doby prudce roste počet nově syntetizovaných [2–4] a evidovaných zeolitů (obr. 3). V současné době je evidováno 197 typů zeolitů [5]. Hlavní výhodou zeolitů je přesně definovaná struktura mikroporézních kanálů a kavit. Velikost „vstupního okna“ kanálové struktury zeolitů se pro jednotlivé typy zeolitů obvykle pohybuje od 0,3 do 1,2 nm a je dána počtem Si a Al atomů v kruhu kanálové struktury a geometrií kanálové struktury (Obr. 4). Zatímco zeolity vykazují definovanou kanálovou strukturu s jedním nebo dvěma přesně danými rozměry „vstupních oken“, ostatní mikroporézní a mesoporézní materiály vždy vykazují určitou distribuci velikosti pórů.

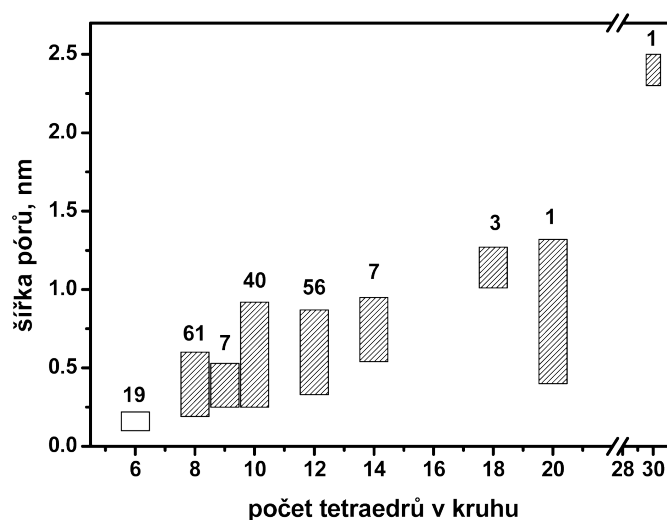
Významnou vlastností zeolitů je možnost cílené modifikace aktivních center, které je možno dosáhnout pomocí změny chemického složení nebo post-syntézní úpravou. Pro acido-bazické reakce je klíčová syntéza materiálů s odlišným typem, koncentrací a silou kyselých center. Vysoký počet zeolitů s odlišným složením,

poměrem Si/Al a velikostí a typem kanálů umožňuje široký výběr zeolitů podle požadavků aplikace a cílené řízení chemické reakce na základě tvarové selektivity materiálu [6]. Zeolity jsou tepelně stabilní materiály s vysokou adsorpční kapacitou, které jsou navíc nezávadné v životním prostředí.

Obr. 3 – Vývoj počtu evidovaných a syntetizovaných zeolitů [5]



Obr. 4 – Počet a velikost „vstupních oken“ hlavní kanálové struktury jednotlivých zeolitů v závislosti na počtu Si nebo Al atomů v kruhu kanálové struktury (k červnu 2011) [5]



Limitujícím faktorem katalyzátorů na bázi zeolitů je, že neumožňují efektivní průběh reakcí molekul větších, než je rozměr kanálové struktury zeolitu. Větší molekuly nemohou vstupovat do kanálové struktury, a tudíž nemohou reagovat na většině aktivních center lokalizovaných uvnitř pórů. Z tohoto důvodu byla významná pozornost zaměřena na syntézu nových anorganických materiálů s větším rozměrem kanálové struktury.

Amorfni anorganické mesoporézní materiály byly poprvé syntetizovány v 90. letech 20. století [7]. Tyto materiály vykazují hexagonální, kubickou, destičkovou nebo nepravidelnou strukturu pórů vzniklou kondenzací SiO_2 , případně AlO_3 tetraedrů kolem organizovaného systému micel vhodných tenzidů. Mezi nejvýznamnější a nejpoužívanější mesoporézní materiály patří MCM-41 a SBA-15 [8, 9]. Výhodou těchto materiálů je vysoká hodnota specifického povrchu $>1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, definovaný rozměr pórů o velikosti přibližně 1,5–10 nm, vyšší množství povrchových OH skupin a vysoká termální a mechanická stabilita. Ačkoli na rozdíl od zeolitů vykazují mesoporézní materiály jistou distribuci velikosti pórů, tato distribuce je relativně úzká. Mezi nevýhody těchto materiálů patří nízká kyselost přítomných OH skupin, která omezuje jejich využití v acidobazické katalýze a amorfni struktura, jež vede ke komplikacím v syntéze a charakterizaci nanosených katalyzátorů/adsorbentů, neboť „volnější“ distribuce geometrických parametrů silikátového povrchu ovlivňuje vlastnosti připravených materiálů.

Vedle syntézy již zmíněných mesoporézních materiálů je tedy pozornost zaměřena na syntézu tzv. „mesoporézních“ zeolitů kombinujících výhody zeolitů a mesoporézních materiálů [10, 11].

2 Aplikace

Zeolity jsou využívány jako detergenty (70 %), katalyzátory (20 %) a adsorbenty (10 %) [12]. Z hlediska trhu je však nejvýznamnější uplatnění zeolitů v katalytických procesech [12]. V současné době se více než 90 % chemických látek vyrábí za přítomnosti katalyzátoru [13], přičemž přibližně 9 z 10 procesů využívají heterogenní katalyzátor [14]. Zeolity a mesoporézní materiály je možné využít přímo jako heterogenní katalyzátory v řadě acidobazických katalytických reakcí [15] nebo jako nosiče aktivní komponenty pro přípravu redox nebo oxidačních katalyzátorů [16, 17]. Spotřeba syntetizovaných zeolitů se odhaduje na 1,7–2 milionů tun za rok [14].

Hlavní výhodou uplatnění heterogenních katalyzátorů v acidobazických reakcích je jejich snadná separace, možnost opakovaného využití a v případě zeolitů a mesoporézních materiálů i nekorozivní charakter a šetrnost k životnímu prostředí. Přibližně 40 % všech pevných kyselých katalyzátorů využívaných v průmyslu představují právě zeolity [15]. Zeolity a mesoporézní materiály se průmyslově využívají především jako katalyzátory pro katalytické krakování a hydrokrakování v petrochemickém průmyslu, produkci chemických látek (např. fenol, ethylbenzen, kumen, cyklohexanon) a paliv, odparafinování destilátů, oligomerizaci olefinů, syntézu a isomerizaci xylenu a výrobu benzínu a lehkých olefinů z methanolu [8, 13].

V redox-procesech nabízí zeolity a mesoporézní materiály uplatnění jako nosiče aktivní komponenty (nanesené katalyzátory). Hlavní potenciál uplatnění těchto katalyzátorů je v selektivní oxidaci organických sloučenin, hydrogenaci organických látek, syntéze uhlovodíků a alkoholů ze syntézního plynu a environmentálních procesech (nové alternativní „zelené“ technologie průmyslové výroby chemických látek, např. výroba kaprolaktamu) a post-procesní likvidaci skleníkových plynů (např. selektivní katalytická redukce NO_x a přímý rozklad N_2O) [16, 17]. Zajímavou možností je využití TS-1 katalyzátoru v selektivní oxidaci organických molekul 30 % roztokem H_2O_2 [6], tj. katalyzátoru se strukturou ZSM-5 zeolitu, kde je Ti zabudovaný při syntéze materiálu do jeho mřížky.

V následující části je pozornost zaměřena na procesy, které jsou dlouhodobě studovány na Katedře fyzikální chemie Univerzity Pardubice. Mimo řadu jiných problematik se jedná o oxidativní dehydrogenaci lehkých uhlovodíků, amoxidaci propanu a transesterifikaci rostlinného oleje, přičemž cílená pozornost výzkumu je zaměřena na studium struktury a distribuce aktivních center a možnost cílené přípravy heterogenních katalyzátorů s maximálním obsahem těchto aktivních center.

3 Oxidativní dehydrogenace lehkých uhlovodíků

V současné době neustále roste poptávka průmyslu po ethenu, propenu, případně butenu a isobutenu, přičemž globální produkce

těchto olefinů přesahuje 100 milionů tun za rok. Tyto olefiny představují významné výchozí látky pro klíčové produkty (polyethylen, ethylen dichlorid, ethylbenzen, ethylenglykol, polypropylen, fenol, isopropanol, akrylonitril, propylen oxid atd.). V současné době je hlavním zdrojem výroby ethenu pyrolyza, parní krakování na zeolitech a fluidní katalytické krakování [18]. Propen vzniká jako vedlejší produkt při výrobě ethenu (především při parním krakování) a dehydrogenací propanu. Poptávka po propenu však roste rychleji než poptávka po ethenu, což představuje problém v bilanci jejich výroby. V České republice je v provozu ethylenová jednotka v Unipetrol RPA, kde jsou hlavními produkty ethen (544 ktun/rok) a propen (275 ktun/rok) [19]. Přestože celosvětová produkce C4 olefinů (převážně 1,3-butadien a isobuten) nedosahuje ani zdaleka hodnot produkce ethenu nebo propenu, jedná se stále o důležité chemické suroviny, zvláště pak v ekonomice ČR zaměřené na automobilový průmysl. Tyto látky jsou vyráběny klasickými dehydrogenačními, případně krakovacími procesy. Z průmyslového hlediska by však bylo zajímavé nalezení alternativních metod produkce těchto látek nebo zefektivnění stávajících procesů.

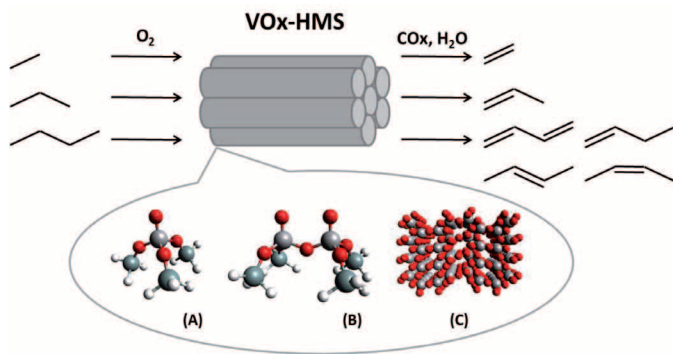
Oxidativní dehydrogenace je atraktivní, termodynamicky výhodný proces výroby nízkých alkenů (ethen, propen, buten), který může být realizován při relativně nízké teplotě, případně za zvýšeného tlaku [18], neboť u této reakce odpadáji termodynamická omezení limitující klasické metody výroby. Mezi nejvíce studované katalytické systémy patří katalyzátory na bázi oxidů vanadu, molybdenu a antimonu [18]. Vedle samotné oxidativní dehydrogenace je výzkum také zaměřen na kombinaci oxidativní a klasické dehydrogenace, tj. oxidativní dehydrogenaci s velmi nízkým obsahem kyslíku.

Přímé využití oxidických materiálů v selektivních oxidačních reakcích není zpravidla vhodné, neboť jejich krystalická struktura je velkým zásobníkem kyslíku a při interakci s oxidovanou molekulou tak na objemových oxidech velmi často dochází k nežádoucímu pře-oxidování, zpravidla na produkty totální oxidace. Z tohoto důvodu je pro syntézu vhodných katalytických materiálů v selektivní oxidaci klíčová vhodná dispergace částic na povrchu „inertního“ nosiče. Vysoká hodnota měrného „povrchu“ a dobře definovaná struktura materiálu spolu s jeho vysokou tepelnou stabilitou činí ze zeolitických a mesoporézních materiálů perspektivní nosiče pro selektivní oxidační materiály. Interakce nosiče s ukotvenými oxidickými částicemi navíc modifikuje jejich vlastnosti a vznikají tak částice se strukturou a vlastnostmi, které se u objemových oxidů nevyskytují. Distribuce těchto částic je ovlivněna typem použitého nosiče a je možno získat materiály, které při srovnatelné plošné hustotě naneseného oxidu vykazují diametrálně odlišnou katalytickou aktivitu.

Výsledkem cílené studie struktury a aktivity VOx-HMS katalyzátorů (HMS – hexagonální mesoporézní silika) v oxidativní dehydrogenaci ethanu, propanu a butanu byla identifikace čtyř hlavních VOx částic na VOx-HMS katalyzátorech (isolované tetraedrálně koordinované monomerní částice, oligomerní/polymerní tetraedrálně koordinované VOx částice spojené přes V-O-V vazby, oktaedrálně koordinované oligomerní částice a krystalické V_2O_5 částice [20]), přičemž jednotlivé částice vykazují odlišnou aktivitu a selektivitu v oxidativní dehydrogenaci uhlovodíků (obr. 5) [21–23]. V oxidativní dehydrogenaci butanu vykazují vysokou aktivitu a selektivitu pouze izolované monomerní tetraedrálně koordinované VOx částice, ostatní částice se na aktivaci butanu podílejí podstatně menší měrou. Nicméně tyto částice participují na nežádoucích následných reakcích vzniklých alkenů na oxidy uhlíku. V oxidativní dehydrogenaci propanu vykazují téměř stejnou vysokou aktivitu a selektivitu tetraedrálně koordinované monomerní a oligomerní VOx částice. V případě oxidativní dehydrogenace ethanu tetraedrálně koordinované oligomerní VOx částice vykazují vyšší aktivitu než tetraedrálně koordinované monomerní VOx částice, avšak selektivita na ethen je vyšší pro monomerní VOx částice, což je dáno přítomností V O V skupin v oligomerních jednotkách, které vedou k tvorbě alkoxidových sloučenin, jež jsou podle mechanismu navrženého Kungem [24] dále oxidovány na oxidy uhlíku.

Dokončení na další straně

Obr. 5 – Schéma průběhu oxidativní dehydrogenace lehkých uhlovodíků. (A) izolované tetraedrálně koordinované monomerní částice, (B) oligomerní tetraedrálně koordinované VOx částice spojené přes V-O-V vazby a (C) krystalické V₂O₅ nanočástice.



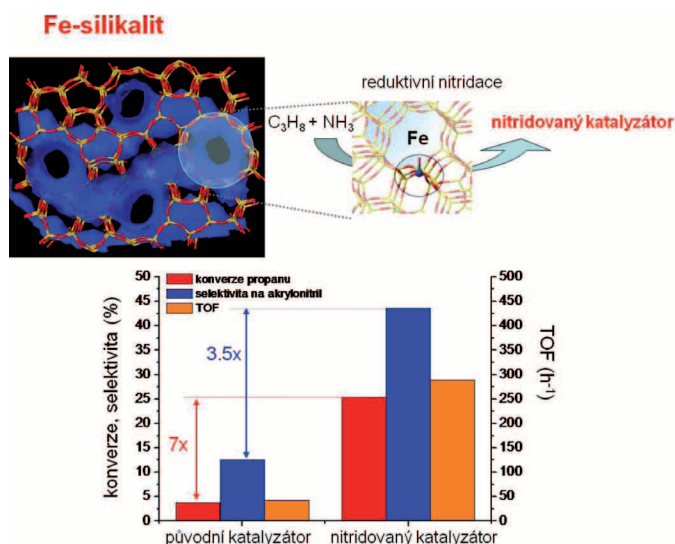
Přítomnost objemových oxidů vanadu vede k prudkému poklesu aktivity a selektivity VOx-HMS katalyzátorů v oxidativní dehydrogenaci ethanu, propanu a butanu. Z tohoto pohledu je pro vysokou aktivitu/selektivitu VOx-HMS katalyzátorů klíčová cílená příprava těchto materiálů s minimálním obsahem objemových oxidů vanadu, avšak s vysokým obsahem tetraedrálně koordinovaných monomerních/oligomerních částic.

4 Amoxidace propanu

Akrylonitril je významnou chemikálií, která se využívá při syntéze akrylových vláken (obsahují 90 % akrylonitrilu a další monomery), výrobu pryskyřice akrylonitril-butadien-styren (ABS), pryže na bázi akrylonitril-butadien (NBR), akrylonitril-styren plastu (SAN) [25]. V současné době je přibližně 90 % akrylonitrilu vyráběno amoxidací propanu na Bi-Fe-Ni-Co molybdenanech (SOHIO proces) [26]. S ohledem na riziko nedostatečného množství propanu vzhledem k jeho rostoucí spotřebě v petrochemickém průmyslu je v současné době zaměřena pozornost přímo na amoxidaci propanu [26]. Vysoká aktivita byla publikována pro směsné oxidy na bázi Bi, V a Mo, nanášené katalyzátory a katalyzátory na bázi zeolitů [26]. První komerční aplikace amoxidace propanu byla realizována v Jižní Koreji firmou Asahi Kasei Corp. na Mo/V/Nb/Te/O-SiO₂ katalyzátoru dosahující výtěžku akrylonitrilu přibližně 60 % [26].

Novým způsobem realizace amoxidace propanu je významně zvýšení efektivity řady katalytických systémů v důsledku nitridace katalyzátoru (aktivace katalyzátoru), např. zeolity a mesoporézní silikáty aktivované nitridací za vysoké teploty v průtoku amoniaku (Obr. 6). Nitridace v přítomnosti redukčního činidla probíhá výrazně rychleji a k dosažení dostatečného stupně nitridace je nutná podstatně nižší teplota. Na naší katedře je realizován výzkum

Obr. 6 – Schéma amoxidace propanu na nitridovaném Fe-ZSM-5 zeolitu



nitridace Fe-silikátových katalyzátorů (mikroporézní materiály zeolitické ZSM-5 struktury s izomorfně zabudovanými atomy železa místo hliníku). Nitridací Fe-silikátového katalyzátoru dochází k extrakci železa z mřížky do mimomřížkových poloh a tvorbě různých mimomřížkových Fe komplexů (např. oxinitridické FeOxNy nebo nitridické FeNx komplexy) a k nahrazení částí mřížkových atomů kyslíku v Si-O-Si sekvencích komplexem dusíku za vzniku amido a imido skupin, což způsobuje změnu acidobazických vlastností v podobě zvýšení celkové basicity materiálu. Takto aktivované katalyzátory dosahují v laboratorních podmínkách několikanásobně vyšší aktivity než standardně opracované katalytické systémy (viz obr. 6) [27]. Nitridované katalyzátory vykazovaly až 7x vyšší aktivitu v porovnání s klasicky aktivovaným materiálem a to za současného téměř čtyřnásobného zvýšení selektivity reakce na žádaný produkt (akrylonitril). Vzhledem k vysoké aktivitě vykazují naše nitridované Fe-silikáty vysoké produktivity (9,3 mol akrylonitrilu za 1 hodinu na 1 kg katalyzátoru, což je 6 krát vyšší produktivita, než vykazoval materiál uvedený do průmyslového provozu v Asahi Kasei Corp.)

5 Výroba biopaliv – transesterifikace rostlinného oleje

Transesterifikací rostlinných olejů nebo živočišných tuků nízkomolekulárními alkoholy (methanol, ethanol) vzniká směs alkyl esterů vyšších mastných kyselin (bionafta). Alkohol a olej jsou nemísitelné kapaliny, tudíž reakce probíhá na fázovém rozhraní a pro dosažení uspokojivého reakčního času musí být katalyzována. Tento proces se průmyslově realizuje pomocí kyselých (HCl, H₂SO₄) a zejména zásaditých (NaOH, KOH, NaOCH₃) homogenních katalýz [28]. Hlavní nevýhodou aplikace homogenních bazických katalyzátorů je problematická separace katalyzátoru po reakci, v důsledku čehož vzniká velké množství odpadní vody. Další nevýhodou je zmýdelnění oleje a obtížné využití surovin s vysokým obsahem vyšších mastných kyselin a vody.

V současné době je proto značná pozornost soustředěna na možné využití heterogenních katalytických systémů obsahující silně zásaditá nebo silně kyselá centra. Hlavní výhodou aplikace takového materiálu při výrobě biopaliv je jejich separace a opětovné využití a dále pak snížení množství odpadních látek ve srovnání s homogenně katalyzovanou transesterifikací. Vysoká aktivita byla publikována především pro katalyzátory na bázi Mg-Al směsných oxidů a nanášené heterogenní katalyzátory na bázi alkalických kovů a kovů alkalických zemin [28].

V případě Na-zeolitů přítomnost sodíku zvyšuje elektronovou hustotu mřížkového kyslíku, čímž vystupuje jako bazické centrum. Vysoká aktivita srovnatelná s katalyzátory používanými v homogenní transesterifikaci byla publikována například pro Na-X, Na-ETS-10 zeolity a Na-NaOH-alumina, KOH-alumina katalyzátory [28]. Avšak výsledky posledních několika let ukazují na skutečnost, že značná část autorů nevěnovala pozornost studii úniku alkalických kovů a kovů alkalických zemin z nanášených heterogenních katalyzátorů do reakční směsi. A to i přesto, že únik aktivních center pevných katalyzátorů může vést ke zdánlivému zvýšení pozorované aktivity v důsledku homogenně katalyzované reakce [28] a navíc uvolněná aktivní centra způsobují nevratné zmýdelnění oleje, ireversibilní deaktivaci katalyzátoru a jeho nízkou aktivitu při jeho opětovném využití. Z tohoto důvodu se jako bezcenné jeví publikace popisující aktivitu pevných bazických katalyzátorů ve vsádkovém reaktoru uvádějící navíc pouze výsledky pro "čerstvý" katalyzátor bez znalosti množství uniklých center a aktivity materiálu při opětovném využití.

Literatura

- [1] K. G. Hellmut, J. Weitkamp (Eds.), Molecular Sieves - Science and Technology, Vol. 2, Structures and Structure Determination, Springer, 1999.
- [2] J. Čejka, N. Žilková, Chem. Listy 94 (2000) 278.
- [3] A. F. Masters, T. Maschmeyer, Microp. Mesop. Materials 142 (2011) 423–438.

- [4] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* 131 (2000) 175–188.
- [5] IZA structure, Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [6] A. Corma, *J. Catal.* 216 (2003) 298–312.
- [7] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [8] J. Čejka, A. Vinu, *Ordered Porous Solids*, 2009, 669–692.
- [9] A. Taguchi, F. Schüth, *Microp. Mesop. Materials* 77 (2005) 1–45.
- [10] A. Corma, M. E. Davis, *Chem. Phys. Chem* 5 (2004) 304–313.
- [11] Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrahms, K. Kaneko, *Chem. Rev.* 106 (2006) 896–910.
- [12] C. Martinez, A. Corma, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 1558–1580.
- [13] J. N. Armor, *Catal. Today* 163 (2011) 3–9.
- [14] B. Yilmaz, U. Müller, *Top Catal* 52 (2009) 888–895.
- [15] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399–434.
- [16] A. Corma, H. García, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3837–3892.
- [17] B. Wichterlová, Z. Sobalík, J. Dědeček, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 97–114.
- [18] F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, *Catal. Today* 127 (2007) 113–131.
- [19] Unipetrol RPA, s.r.o., Výroční zpráva 2009, URL: <http://www.unipetrolrpa.cz/cs/o-nas/vyrocní-zpravy/>.
- [20] R. Bulánek, L. Čapek, M. Setnička, P. Čičmanec, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 12430–12438.
- [21] L. Čapek, R. Bulánek, J. Adam, L. Smoláková, H. Sheng-Yang, P. Čičmanec, *Catal. Today* 141 (2009) 282–287.
- [22] R. Bulánek, H. Sheng-Yang, P. Knotek, L. Čapek, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174B (2008) 1295–1298.
- [23] M. Setnička, R. Bulánek, L. Čapek, P. Čičmanec, *J. Mol. Catal. A* 344 (2011) 1–10.
- [24] H. H. Kung, *Advances in Catalysis*, 40 (1994) 1–38.
- [25] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves, *Metal oxide catalysis*, Wiley-VCH (2009) Weinheim.
- [26] A. Martin, V. N. Kalevaru, *Chem. Cat. Chem* 2010, DOI: 10.1002/cctc.201000173.
- [27] R. Bulánek, K. Raabová, E. Baďurová, *Catal. Today*, v tisku.
- [28] A. Sivasamy, K. Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *Chem. Sus. Chem* 2 (2009) 278 – 300.

Abstract

UTILIZATION OF ZEOLITES AND MESOPOROUS MATERIALS IN HETEROGENEOUS CATALYTIC PROCESSES

Summary: *The manuscript brings the review of the applications of zeolites and mesoporous materials in heterogeneous catalytic reactions. The attention is focused on the oxidative dehydrogenation of ethane, propane and butane, the ammoxidation of propane and the transesterification of vegetable oil, i.e. on the processes studied at the Department of the Physical Chemistry, University of Pardubice.*

Key words: zeolites, mesoporous materials, oxidative dehydrogenation, ammoxidation, transesterification