

Zeolity hierarchiczne otrzymane na drodze desilikacji – charakterystyka teksturalna i spektroskopowa. Natura i dostępność centrów kwasowych.

Karolina Tarach

Natura i dostępność centrów kwasowych w zeolitach znajduje bezpośrednie przełożenie na ich aktywność katalityczną w szeregu reakcji, takich jak kraming, hydrokraming, alkilacja czy izomeryzacja. Szerokie zastosowanie zeolitów w katalizie wynika z ich unikatowych właściwości, i.e. obecności mocnych centrów kwasowych, ściśle zdefiniowanym systemie porów oraz wysokiej stabilności termicznej. Jednak pomimo tak wielu zalet zeolity jako materiały mikroporowate wykazują ograniczenia dyfuzyjne dla rozgałęzionych cząsteczek a transport reagentów o rozmiarach zbliżonych do średnicy mikroporów jest silnie utrudniony. Wszystko to sprawia, że w reakcji katalitycznej uczestniczy jedynie zewnętrzna część ziarna zeolitu a wewnątrz pozostaje katalitycznie nieaktywne. Przewyciężenie tych trudności opiera się na uzyskaniu zeolitów o takich właściwościach, które uczynią transport reagentów łatwiejszym a jednocześnie zachowany zostanie charakter kwasowy tych materiałów.

Najkorzystniejsze wydaje się połączenie dwóch systemów porów, mikro- i mezo-, tak aby zwiększyć dostępność reagentów do centrów aktywnych w mikroporach zeolitu poprzez ułatwienie ich dyfuzji w mezoporach w obrębie ziarna. Taki hierarchiczny układ porów w zeolicie łączy w sobie zalety zeolitów jako materiałów zawierających centra kwasowe o dużej mocy z materiałami mezoporowatymi, w których dyfuzja reagentów jest stosunkowo swobodna. Spośród wielu metod modyfikacji przed i po syntezowych, umożliwiających uzyskanie zeolitów o hierarchicznym układzie porów, proces desilikacji szczególnie wyróżnia się ze względu na prostotę, dostępność i ekonomiczność. Polega on na preferencyjnym usuwaniu krzemu ze struktury zeolitu w środowisku alkalicznym. Desilikowany w odpowiednich warunkach hierarchiczny zeolit charakteryzuje się obecnością drugorzędowego systemu mezoporów w obrębie każdego ziarna, które jednocześnie zachowuje swój mikroporowaty charakter oraz właściwości kwasowe.

Wprowadzenie dodatkowego systemu mezoporów na drodze traktowania alkaliami silnie wpływa na właściwości strukturalne, teksturalne i kwasowe uzyskiwanych zeolitów. Modyfikacji ulega szereg właściwości decydujących o aktywności, selektywności oraz żywotności zeolitów jako katalizatorów. Przedmiotem przeprowadzonych badań była dogłębna analiza zmian w naturze, stężeniu, mocy oraz dostępności centrów kwasowych oraz ich odzwierciedlenie we właściwościach katalitycznych badanych zeolitów MFI oraz BEA podczas kramingu modelowych cząsteczek i ciężkiego oleju próżniowego w warunkach symulujących proces fluidalnego kramingu katalitycznego. Wybór modelowych cząsteczek do kramingu katalitycznego, *n*-dekan oraz silnie rozgałęziony 1,3,5-triizopropylobenzen (TIPB), podyktowany był możliwością śledzenia zmian w mocy, stężeniu i dostępności centrów kwasowych

wywołanych procesem desilikacji w oparciu o rezultaty badań katalitycznych. Przedmiotem prowadzonych badań była również stabilność termiczna desilikowanych zeolitów dotycząca zmian w dystrybucji glinu w strukturze oraz zmian we właściwościach teksturalnych. Badania obejmowały określenie wpływu kalcynacji w różnych warunkach oraz procesu „steamingu” na właściwości zeolitów.

Badania dotyczące selektywności procesu desilikacji wykazały, iż w pierwszej kolejności ze struktury zeolitu usuwane są grupy Si-OH w defektach i grupy Si-OH...O w gniazdach silanolowych. Większą selektywność proces wykazuje również wobec atomów krzemu w szkielecie zeolitu w otoczeniu, których nie znajduje się atom glinu. Pozwoliło to na wnioskowanie, iż ujemny ładunek tetraedrów AlO_4^- budujących strukturę zeolitu stabilizuje sąsiadujące atomy krzemu poprzez elektrostatyczne odpychanie grup OH^- pochodzących od alkaliów. W konsekwencji wiązanie Si-O-Al w obecności jonów OH^- wydaje się być znacznie mniej podatne na hydrolizę. Komplementarne badania IR oraz ^{29}Si MAS NMR umożliwiły uszeregowanie atomów krzemu w strukturze hierarchicznych zeolitów w kolejności ich wzrastającej stabilności: $(\text{SiO})_3\text{Si-OH} < (\text{SiO})_3\text{Si-OSi} < (\text{SiO})_3\text{Si-OAl}$. Dodatkowo zaobserwowano, iż desilikacji towarzyszy także wzrost ilości grup Si(OH) znajdujących się na powierzchni mezoporów lub zewnętrznej powierzchni krystalitów, przy czym wykazuje on liniową korelację ze wzrostem powierzchni zewnętrznej zeolitów wyznaczonej z gałęzi izotermy adsorpcji N_2 .

Przedmiotem badań była również rola jaką pełnią atomy glinu podczas procesu desilikacji oraz zmiany wywołane traktowaniem alkaliami w dystrybucji i statusie glinu w strukturze zeolitu. Aktywność katalityczna zeolitów jest też silnie determinowana przez obecność innych centrów kwasowych niż te typu Brønsteda, dlatego niezmiernie istotne jest określenie pochodzenia oraz natury centrów kwasowych Lewisa generowanych w hierarchicznych zeolitach w czasie desilikacji. Wykazano iż, desilikowane zeolity zawierają cztery rodzaje atomów Al: atomy Al w pozycjach tetraedrycznych tworzące kwasowe grupy Si(OH)Al, atomy Al na powierzchni klasterów amorficznych glinokrzemianów tworzące kwasowe centra protonowe, jednak niereprezentowane przez pasmo 3610 cm^{-1} oraz atomy Al tworzące pozasieciowe słabe centra kwasowe Lewisa i formy glinowo-tlenowe AlO^+ będące silnym centrami kwasowymi powstałymi podczas dehydroksylacji. Mogą być również obecne atomy Al wewnątrz klasterów niedostępne dla cząsteczek sond. W wyniku desilikacji wzrasta udział atomów Al w pozycjach tetraedrycznych na skutek selektywnego usuwania krzemu ale zwiększeniu ulega także heterogeniczność otoczenia sieciowego glinu. Heterogeniczność ta może być wynikiem tak samej ekstrakcji krzemu ze szkieletu (zaburzenie lokalnej symetrii szkieletu zeolitu) jak i procesu reinsertacji atomów glinu, których wbudowanie w sieć prowadzi do powstania bardziej zaburzonych tetraedrów niż pierwotnie istniejące. Proces desilikacji prowadzi także do zwiększenia udziału centrów kwasowych Lewisa w globalnej kwasowości zeolitów. Przyczyną ich powstawania jest proces realuminacji glinu, bezpośrednio potwierdzony w przeprowadzonych badaniach IR z użyciem CO oraz NH_3 jako cząsteczek sond. Wykazano, że desilikacja prowadzi do powstania centrów protonowych, które mają charakter zbliżony do centrów kwasowych obecnych w materiałach mezoporowatych i ulegają dehydroksylacji w czasie aktywacji. Głównym obszarem zachodzenia procesu realuminacji w przypadku zeolitów desilikowanych w obecności TBAOH jest powierzchnia mezoporów. Wykazano również, że

podobnie jak dla mezoporowatych glinokrzemianów stechiometria procesu dehydroksylacji wynosi 1:1, tj. jedno centrum protonowe tworzy jedno centrum kwasowe Lewisa.

Zeolity jako katalizatory cenione są za swoją odporność termiczną, kwestią otwartą nie studiowaną szerzej przez innych badaczy, pozostaje stabilność termiczna zeolitów hierarchicznych wobec „steamingu” w warunkach odpowiadających warunkom regeneracji katalizatorów FCC (fluidalny kraking katalityczny). W zależności od warunków prowadzenia kalcynacji, w próżni lub w powietrzu, zaobserwowano zmiany w dystrybucji glinu w pozycjach tetraedrycznych i oktaedrycznych. Badania ^{27}Al MAS NMR wykazały, iż kalcynacja w powietrzu desilikowanych zeolitów prowadzi do spadku intensywności sygnału pochodzącego od glinu w pozycjach tetraedrycznych Al(IV). Świadczyć to może o tym, iż podczas kalcynacji wcześniej wbudowany na skutek reinsertacji glin przeniesiony zostaje do pozycji pozasieciowych. Fakt ten, wspierają również rezultaty badań stabilności termicznej wobec procesu steamingu, gdzie desilikowane zeolity wykazywały większą tendencję do usuwania glinu z pozycji sieciowych niż macierzysty zeolit. Dodatkowo znaczący spadek konwersji *n*-dekanu dla desilikowanych zeolitów po steamingu w odniesieniu do zeolitu macierzystego świadczyć może o (i) mniejszej stabilności atomów glinu w szkieletcie zeolitu, związanej z naruszeniem struktury wywołanej obecnością mezoporowatych kanałów lub o (ii) efektywniejszym przebiegu procesu dealuminacji podczas steamingu związanym z większą zawartością wody obecnej w mezoporowatych kanałach. Oba te czynniki prowadzić mogą do znaczącego spadku konwersji podczas krakingu *n*-dekanu obserwowanego dla zeolitów po steamingu. O ile po obróbce termicznej oraz procesie steamingu w 700 °C zmiana ulega status glinu w strukturze zeolitu to wytworzony na drodze desilikacji drugorzędowy system mezoporów nie zmienia parametrów teksturalnych, takich jak powierzchnia czy objętość mezoporów. Niezależnie od zastosowanych alkaliów, NaOH lub NaOH&TBAOH, desilikowane zeolity MFI/164 poddane procesowi steamingu zachowały swój hierarchiczny charakter. Wraz ze zmianami w składzie chemicznym oraz statusie i dystrybucji glinu obserwuje się spadek mocy kwasowej, za który odpowiedzialne jest obniżenie wartości Si/Al zeolitów jak również usuwanie w pierwszej kolejności atomów glinu odpowiadających za formowanie najbardziej kwasowych grup Si(OH)Al.

Intensywnie wykorzystywana do produkcji zeolitów hierarchicznych metoda desilikacji w ogromnej większości dotyczy zastosowania wodorotlenku sodu jako czynnika desilikującego. Jednak zastosowanie innych zasad, wykazujących powinowactwo do powierzchni zeolitów może mieć istotny wpływ na parametry strukturalne, teksturalne i właściwości kwasowe uzyskiwanych materiałów. Stąd znaczną uwagę poświęcono zbadaniu wpływu obecności wodorotlenku tetrabutylamoniowego (TBAOH) na charakterystykę i aktywność katalityczną hierarchicznych zeolitów. Badania nad wpływem obecności TBAOH w roztworze desilikującym dotyczyły składu chemicznego, rozmiaru i charakteru generowanych porów przede wszystkim jednak wpływu na właściwości kwasowe uzyskiwanych zeolitów. Proces desilikacji w zależności od dobranych parametrów, takich jak stężenie, temperatura, czy czas traktowania alkaliem prowadzi do wygenerowania mezoporowatych kanałów wewnątrz struktury zeolitu. Wraz z rozwojem powierzchni i objętości mezoporów obserwuje się spadek powierzchni i objętości mikroporów, któremu jednak nie towarzyszy w większości przypadków obniżenie krystaliczności zeolitów. Obecność TBAOH podczas desilikacji ogranicza proces wymywania

krzemu a otrzymane zeolity charakteryzują się niższym stężeniem centrów kwasowych Brønsteda ale również nieco wyższą mocą kwasową niż zeolity desilikowane z użyciem tylko NaOH. Rozmiar i rozkład średnic powstających mezoporów jest silnie uzależniony od warunków desilikacji a przede wszystkim właśnie od obecności TBAOH. Zarówno jony TBA^+ , wprowadzone zewnątrz do układu desilikującego, jak i jony $Al(OH)_4^-$, których obecność wynika z rozpuszczania zeolitu przez alkalia, podczas desilikacji pełnią rolę PDA (*pore directing agents*) determinując charakter tworzących się mezoporów. Zastosowanie jonów TBA^+ umożliwia uzyskanie mezoporów o mniejszych rozmiarach i węższym rozkładzie średnic porów oraz większej powierzchni mezoporów niż w obecności jedynie ugrupowań $Al(OH)_4^-$. Ochronny wpływ TBAOH znalazł szczególne potwierdzenie podczas desilikacji zeolitu BEA, jego zastosowanie umożliwia uzyskanie w pełni krystalicznego hierarchicznego zeolitu BEA z silnie rozwiniętym systemem mezoporów. Zaprezentowana metoda stanowi jedną z niewielu skutecznych sposobów zachowania krystaliczności zeolitu BEA podczas traktowania alkaliom.

Ilościowy aspekt dostępności centrów kwasowych zbadano z wykorzystaniem nowo opracowanej metody ilościowych badań IR dostępności centrów aktywnych z wykorzystaniem Pn oraz Coll jako cząsteczek sond. Pozwoliła ona na zdefiniowanie współczynnika dostępności (*Accessibility Factor* – AF), który pozwala na obiektywne określenie zmian w dostępności centrów kwasowych po procesie desilikacji. Wyniki badań dostępności wykazały iż wraz ze wzrostem powierzchni mezoporów obserwuje się wzrost dostępności centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, przy czym jest on szczególnie wyraźny dla zeolitów desilikowanych z użyciem NaOH&TBAOH.

Rezultaty testów katalitycznych krakingu TIPB (1,3,5-triizopropylobenzen) oraz *n*-dekanu na hierarchicznych zeolitach są bezpośrednio związane z charakterem porów generowanych podczas desilikacji oraz właściwościami kwasowymi centrów protonowych, tj. mocą i dostępnością. Wytworzenie mezoporowatych kanałów, które odsłaniają dodatkowe wejścia do mikroporów umożliwiając tym samym większą dostępność centrów protonowych, pozytywnie wpływa na wzrost konwersji TIPB dla zeolitów hierarchicznych, obserwuje się korelację konwersji z wartościami AF_B wyznaczonymi dla hierarchicznych zeolitów MFI oraz BEA. Desilikowane zeolity MFI oraz BEA charakteryzujące się mniejszymi ograniczeniami dyfuzyjnymi reagentów oraz bardziej otwartymi przestrzeniami w strukturze zeolitu wykazują również mniejszą zdolność do koksowania, co pozytywnie wpływa na żywotność katalizatora. Proces desilikacji prowadzący do spadku mocy kwasowej centrów protonowych, powoduje również spadek konwersji w reakcjach krakingu *n*-dekanu. Efekt ten jest szczególnie wyraźny dla zeolitów traktowanych NaOH, dla których obniżenie mocy centrów kwasowych jest największe. Nieco słabsze zmiany obserwuje się dla zeolitu desilikowanego z użyciem NaOH&TBAOH. Obserwowany spadek konwersji wskazuje, iż pomimo wzrostu stężenia centrów protonowych po procesie desilikacji, to moc kwasowa jest czynnikiem decydującym o aktywności katalitycznej w reakcji krakingu *n*-dekanu. Bardzo dobrą korelację obserwuje się pomiędzy stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu dla krakingu *n*-dekanu $K_{n-C_{10}}$ a mocą kwasową centrów protonowych wyznaczoną na drodze niskotemperaturowej sorpcji CO.

Odniesienie rezultatów otrzymanych dla krakingu ciężkiego oleju próżniowego (*vacuum gas oil* - VGO) na desilikowanych zeolitach do rezultatów krakingu TIPB, gdzie obserwowano dwukrotny wzrost konwersji oraz do rezultatów krakingu *n*-dekanu, gdzie spadek mocy kwasowej centrów Brønsteda przełożył się jedynie na niewielki spadek aktywności katalitycznej, wskazuje iż uzyskane materiały posiadają zbyt niskie stężenie i/lub moc kwasową centrów Brønsteda do prowadzenia krakingu VGO, jednak wystarczające do dealkilacji TIPB na powierzchni ziaren. Zwiększenie dostępności centrów kwasowych nie umożliwiło zatem wzrostu aktywności katalitycznej podczas krakingu VGO w odniesieniu do macierzystego zeolitu MFI, ale też nie zaobserwowano negatywnego wpływu desilikacji a uzyskane hierarchiczne zeolity mogą posłużyć jako nośniki innego rodzaju centrów aktywnych, gdyż wygenerowany system jednorodnych pod względem rozmiaru mezoporów znosi ograniczenia dyfuzyjne podczas reakcji.

Niezwykle obiecujące rezultaty otrzymano dla krakingu VGO na hierarchicznym zeolicie BEA desilikowanym NaOH&TBAOH, który spełnia kryteria katalizatorów stosowanych w procesie FCC. Zwiększona wydajność w produkcji propenu przy zachowaniu selektywności do benzyny i LCO, w pełni odpowiada wymaganiam stawianym komercyjnym katalizatorom FCC. Zarówno selektywność do LCO jak i wartość stosunku $C_3=/C_3$ są wyższe dla zeolitu desilikowanego z użyciem NaOH&TBAOH niż w przypadku zeolitu macierzystego lub desilikowanego z użyciem tylko NaOH. Dodatkowo wyższe wartości stosunków $C_3=/C_3$; $C_4=/C_4$, $iC_4=/C_4$ wskazują na mniejszą tendencję do reakcji przeniesienia wodoru.

Podsumowując, przeprowadzone badania oraz wyciągnięte wnioski udzielają wyczerpującej informacji na temat natury i dostępność centrów kwasowych Brønsteda i Lewisa, ze szczególnym uwzględnieniem ich stężenia, mocy oraz pochodzenia. Duży wpływ na właściwości centrów kwasowych przypisano obecności TBAOH w roztworze desilikującym. Przedmiotem badań były również badania stabilności termicznej hierarchicznych zeolitów. Przeprowadzone testy katalityczne z wykorzystaniem modelowych cząsteczek potwierdziły potencjalną przydatność hierarchicznych zeolitów w procesie FCC