

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Mezo/mikroporowate zeolity i zeotypy w aspekcie ich katalitycznych zastosowań w procesach transformacji węglowodorów i alkoholi



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Justyna Maria Tekla

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem dr hab. Kingi Góry-Marek

Kraków 2018

Specyficzne właściwości kwasowe zeolitów, tj. obecność mocnych centrów o protonowym i aprotonowym charakterze, stanowi jedną z fundamentalnych cech decydujących o ich szerokim zastosowaniu w roli katalizatorów licznych procesów przemysłowych, rafineryjnych i środowiskowych. Obecność centrów kwasowych lub/i redokсовых stanowi podstawę dla katalitycznych zastosowań także ich strukturalnych analogów (zeotypów). Rzeczywisty potencjał katalityczny tych materiałów determinowany jest jednakże przez ich strukturę krystaliczną. Architektura szkieletu zeolitu/zeotypu zapewnia nie tylko kształtoselektywność wobec substratów, produktów oraz stanów pośrednich reakcji, ale także wpływa na sposób adsorpcji, aktywacji i transformacji reagentów poprzez zjawisko *confinement effect*. Co więcej, rozmiary okien limitujących wejścia do komór i kanałów regulując dostępność cząsteczek reagentów do centrów kwasowych, decydują o finalnej aktywności oraz żywotności katalizatora. Utrudniona dyfuzja reagentów do zlokalizowanych wewnątrz mikroporów centrów aktywnych odpowiada za fakt, iż w przypadku wielu procesów, wewnątrz ziarna zeolitu/zeotypu pozostaje katalitycznie nieaktywne – w samej reakcji uczestniczy jedynie jego zewnętrzna część.

W dążeniu do poprawy potencjału katalitycznego mikroporowatych materiałów, kluczowy parametr stanowi skrócenie ścieżki dyfuzji reagentów do centrów aktywnych, głównie poprzez zmiany w strukturze zeolitu/zeotypu i/lub morfologii ziaren. Wygenerowanie w strukturach glinokrzemianów zewnątrz- oraz wewnątrzkrystalicznej mezoporowatości wpływa nie tylko na zwiększenie dostępności centrów kwasowych zeolitu, ale także może ograniczać proces formowania i akumulacji depozytu kokсового.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki stanowiące efekt poszukiwań metod modyfikacji wybranych struktur zeolitycznych, które zapewniałyby uzyskanie hierarchicznych katalizatorów charakteryzujących się optymalnymi dla danej reakcji katalitycznej właściwościami kwasowymi oraz teksturalnymi. Główną ścieżkę modyfikacji stanowiły procesy demetalacji, prowadzące do otrzymania wewnątrzkrystalicznej mezoporowatości, a bazujące na desilikacji, dealuminacji, steamingu oraz ich sekwencyjnych kombinacjach ww. procesów. W kontekście dyskusji wpływu obecności drugorzędowego systemu mezoporów badaniom poddane także zeolity o mezoporowatości międzyziarnowej. Jako że wiodący cel pracy stanowiło wyznaczenie wpływu parametrów strukturalnych i teksturalnych na specjację centrów aktywnych materiałów hierarchicznych, ostatecznym etapem badań była ewaluacja ich użyteczności na drodze testów katalitycznych. Potencjał katalityczny hierarchicznych mordenitów i erionitów zweryfikowano w procesach symulujących warunki katalitycznego krakingu węglowodorów (proces FCC), z kolei mezoporowate zeolity ZSM-5 oraz L wykorzystano jako katalizatory w reakcji dehydratacji etanolu. Hierarchizacja tytnosilikalitu-1(TS-1) miała na celu uzyskanie aktywnego i selektywnego katalizatora procesu epoksydacji cykloheksenu.

Proces fluidalnego krakingu katalitycznego FCC (ang. *Fluidal Catalytic Cracking*) z surowcem w postaci destylatów ropy naftowej - najczęściej ciężkiego oleju próżniowego VGO (ang. *Vacuum Gas Oil*), zajmuje w obecnych czasach dominującą pozycję

w przemyśle petrochemicznym. W kontekście optymalizacji właściwości katalizatora dedykowanego do procesu FCC, opracowano metodę sekwencyjnej dealuminacji-desilikacji mordenitu (12-MR), w wyniku której uzyskano hierarchiczne struktury charakteryzujące się obecnością jednorodnego systemu wewnątrzkrystalicznych mezoporów. Niezwykle istotną, z katalitycznego punktu widzenia, zmianą we właściwościach uzyskanych materiałów było zwiększenie dostępności, zlokalizowanych wewnątrz mikroporów centrów kwasowych. Właściwości katalityczne hierarchicznych mordenitów zweryfikowano w reakcjach krakingu cząsteczek modelowych tj. 1,3,5-triizopropylobenzenu (TIPB) i *n*-dekanu oraz ciężkiego oleju próżniowego VGO z rafinerii HUELVA. Wybór modelowych cząsteczek podyktowany był możliwością śledzenia zmian w mocy (i stężeniu) (*n*-dekan) oraz dostępności (TIPB) centrów kwasowych. Uzyskane wyniki wykazały, iż w reakcjach krakingu TIPB oraz VGO właściwości katalityczne mordenitu regulowane są przez zwiększone stężenie (i moc) jak i dostępność centrów kwasowych (w porównaniu do mikroporowatego materiału macierzystego). W przeciwieństwie, w procesie krakingu *n*-dekanu najwyższym potencjałem katalitycznym charakteryzował się zeolit macierzysty, dla którego badania IR wykazały obecność centrów o najwyższej mocy kwasowej.

Reakcję krakingu 1,3,5-triizopropylobenzenu przeprowadzono także na hierarchicznych erionitach. Ze względu na fakt, iż struktura tego glinokrzemianu charakteryzuje się wysoką zawartością glinu oraz bazuje na systemie ośmioczłonowych, eliptycznych kanałów, jego hierarchizacja na drodze demetalacji (a w szczególności desilikacji), jest procesem trudnym. W pracy dowiedziono, iż efektywną metodą generowania drugorzędowego systemu mezoporów w ziarnach erionitu jest sekwencyjna dealuminacja-desilikacja. Wyniki testu katalitycznej dealkilacji TIPB wykazały, iż wygenerowanie dodatkowych kanałów o większych średnicach w strukturze erionitu pociąga za sobą istotny wzrost stopnia konwersji: z 6% (dla mikroporowatego zeolitu macierzystego) do 26% (dla materiału o najbardziej rozwiniętej powierzchni mezoporów). Niemniej, obecność 8-członowych kanałów skutkuje, zachodzącą wraz z upływem czasu, znaczną deaktywacją badanych katalizatorów. Źródło tego efektu stanowi formowanie depozytu koksowego. Należy także nadmienić, iż uzyskane hierarchiczne analogi erionitu o tak rozwiniętej powierzchni mezoporów są pierwszymi otrzymanymi do tej pory.

Druga ścieżka badań skupiała się wokół procesu dehydratacji etanolu - jednej z najistotniejszych reakcji prowadzących do otrzymania ważnych produktów takich jak etylen i wyższe węglowodory (proces ETH, *Ethanol to Hydrocarbons*). Przeprowadzone badania wykazały, iż kluczowym czynnikiem decydującym o aktywności i stabilności katalizatora zeolitowego w ww. procesie jest jego ściśle zdefiniowana mikroporowatość. Geometria oraz rozmiary mikroporów nie tylko regulują procesy dyfuzji cząsteczek ale także, stabilizując reagenty oraz produkty pośrednie, promują przebieg reakcji katalitycznej w pożądanym kierunku. Występowanie zjawiska *confinement effect* wpływało na wydajność oraz selektywność procesu poprzez narzucony przez strukturę porów sposób adsorpcji reagentów. Wpływ obecności wewnątrzkrystalicznej mezoporowatości na aktywność katalityczną w procesie dehydratacji etanolu przedyskutowano na przykładzie zeolitu L.

Dla struktury tej wykazano, iż kolejność w sekwencji procesów demetalacji, ma kluczowe znaczenie, zarówno dla generowania wewnątrzkrystalicznej mezoporowatości, jak i zmian w populacji izolowanych (Si(OH)Al) oraz wiązanych wiązaniem wodorowym ze szkieletowymi atomami O (Si(OH)Al...O), grup hydroksylowych. Najwyższy stopień rozwoju mezoporowatości w strukturze zeolitu L zapewnił proces sekwencyjnej dealuminacji-desilikacji. Niemniej, wyniki testu odwodnienia etanolu wykazały, iż wyższą aktywnością katalityczną w ww. reakcji charakteryzował się zeolit uzyskany na drodze sekwencyjnej desilikacji-dealuminacji. Wytłumaczeniem tej obserwacji jest fakt, iż w strukturze desilikowanego-dealuminowanego materiału występowały jedynie izolowane grupy hydroksylowe Si(OH)Al, które były zdolne do wiązania cząsteczek etanolu już w temperaturze pokojowej. Dealuminowany-desilikowany zeolit L charakteryzował się z kolei, obecnością istotnej liczby ugrupowań Si(OH)Al...O, których zaangażowanie w wiązanie cząsteczki etanolu wymagało wysokich temperatur (100 – 300 °C).

W pracy, na przykładzie zeolitu ZSM-5, porównaniu poddano również wpływ mikro- i mezoporowatości o wewnątrz- i międzyziarnowym charakterze, na potencjał katalityczny zeolitu w procesie dehydratacji etanolu. W tym celu, skonfrontowano aktywność katalityczną zeolitów desilikowanych (o wewnątrzkrystalicznym systemie mezoporów) oraz mezoporowatych materiałów referencyjnych uzyskanych na drodze syntezy z zastosowaniem czynników strukturotwórczych o różnym charakterze (tj. cząstki węgla o sferycznym kształcie, amfifilowe organosilany, bliźniacze surfaktanty). Wyniki testów potwierdziły, wysunięty uprzednio wniosek, iż wyższą aktywność reakcji dehydratacji etanolu zapewnia dobrze zdefiniowana mikroporowatość.

Tytanosilikalit TS-1 (topologia szkieletu typu MFI) stanowi niezwykle istotny katalizator, stosowany na szeroką skalę w procesach utleniania związków organicznych w obecności H₂O₂. Ogromną zaletą tego zeotypu jest fakt, iż charakteryzuje się on wysoką aktywnością katalityczną w łagodnych warunkach ciśnienia i temperatury. W pracy opracowano efektywną metodę hierarchizacji struktury TS-1 na drodze bezpośredniej desilikacji oraz desilikacji poprzedzonej modyfikacjami hydrofobowych właściwości jego powierzchni za pomocą alkoholu metylowego. Otrzymano materiały, w których zachowano tetraedryczną koordynację atomów tytanu przy równocześnie, efektywnie rozwiniętej mezoporowatości. Potencjał katalityczny hierarchicznych TS-1 zbadano w reakcji epoksydacji cykloheksenu. Wyniki wykazały, iż tytanosilikality o hierarchicznym systemie porów charakteryzują się wyższą aktywnością w testowanej reakcji niż ich mikroporowaty odpowiednik. W prezentowanych badaniach wykazano, transferowalność procedur desilikacji rozwiniętych dla zeolitów na materiały zeotypowe.

W pracy dowiedziono, iż dobór odpowiednich warunków procesu usuwania szkieletowych atomów glinu i/lub krzemu prowadzi do wygenerowania drugorzędowego systemu mezoporów przy zachowaniu mikroporowatego charakteru i krystaliczności uzyskiwanych materiałów. Zmiany składu chemicznego, właściwości strukturalnych i teksturalnych zeolitów/zeotypu silnie wpływają na naturę i dostępność centrów kwasowych, a to z kolei skutkuje bezpośrednim przełożeniem na ich aktywność, selektywność

i żywotność jako katalizatorów. Wyniki uzyskane w trakcie badań prowadzonych przy realizacji niniejszej pracy potwierdzają możliwości wykorzystania tej grupy materiałów jako katalizatorów przyszłych procesów.

Lista prac związanych z tematem rozprawy doktorskiej lub zawierających część przedstawionych w niej wyników:

1. K. Góra-Marek, K. Tarach, J. Tekla, Z. Olejniczak, P. Kuśtrowski, L. Cheng, J. Martinez-Triguero, F. Rey.
Hierarchical Mordenite Dedicated to FCC Process: Catalytic Performance Regarding Textural and Acidic Properties.
Journal of Physical Chemistry C, 118 (23) (2014), pp. 12266–12274
2. K. A. Tarach, J. Tekla, U. Filek, I. Tarach, V. Girman i K. Góra-Marek.
Alkaline-acid treated zeolite L as catalyst in ethanol dehydration process.
Microporous and Mesoporous Materials, 241 (2015), pp. 132-144
3. K. A. Tarach, J. Tekla, W. Makowski, U. Filek, K. Mlekodaj, V. Girman, M. Choi i K. Góra-Marek.
Catalytic dehydration of ethanol over hierarchical ZSM-5 zeolites: studies of their acidity and porosity properties.
Catalysis Science & Technology, 6 (2016), pp. 3568-3584
4. J. Tekla, K. A. Tarach, Z. Olejniczak, V. Girman, K. Góra-Marek.
Effective hierarchization of TS-1 and its catalytic performance in cyclohexene epoxidation.
Microporous and Mesoporous Materials, 233 (2016), pp. 16-25