

- 2015/17/B/ST5/00023 [2016-2019] Hierarchiczne katalizatory zeolitowe typu Y o omega nowej generacji: badania zaawansowanymi metodami IR, NMR oraz modelowanie strukturalne – prof. E. Broćławik

Zeolity (krystaliczne porowate glinokrzemiany) należą do najważniejszych katalizatorów w przemyśle chemicznym. Są one stosowane w wielkotonażowych procesach rafineryjnych (prawie wszystkie katalityczne procesy w rafineriach są katalizowane przez zeolity), oraz procesach typu "fine chemistry". Niewątpliwą zaletą zeolitów jest obecność bardzo mocnych centrów kwasowych oraz fakt, że centra aktywne są zlokalizowane w kanałach, co wiąże się z kształtoselektywnością (której nie wykazują inne katalizatory) oraz z tym że ładunek karbokationu jest stabilizowany przez ujemne tleny sieci zeolitu. Jednakże, lokalizacja centrów aktywnych w kanałach zeolitycznych powoduje, że utrudniona jest dyfuzja reagentów w wąskich kanałach i centra aktywne w środku ziaren są praktycznie nieczynne. Remedium na tę niedogodność jest tworzenie tzw. "zeolitów hierarchicznych" w których oprócz typowo zeolitycznych mikroporów tworzy się system mezoporów. Najbardziej efektywnym i najtańszym sposobem tworzenia mezoporów jest desilikacja w roztworach alkaliów (głównie NaOH). Laboratoria nasze posiadają już znaczne doświadczenie na temat desilikacji zeolitów różnych typów: ZSM-5, ZSM-12, Beta, oraz mordenitu. Opublikowaliśmy 10 prac oraz (na zaproszenie wydawnictwa Wiley) rozdział monografii na ten temat. Stwierdziliśmy między innymi, że dodatek wodorotlenków tertaalkiloamoniowych wyraźnie poprawia własności otrzymanych zeolitów hierarchicznych: lepsza jest porowatość i kwasowość. Planujemy, aby te doświadczenia wykorzystać do otrzymywania nowych zeolitów hierarchicznych typu Y (ultrastabilizowanych) oraz typu omega. Zeolity typu Y ultrastabilizowane, czyli poddane działaniu pary wodnej ("steaming") są najważniejszymi katalizatorami w rafineriach, katalizują one proces krakingu. Charakteryzują się one bardzo wysoką mocą centrów kwasowych (czyli grup Si-OH-Al oddziaływujących z pozasieciowym Al) oraz pewną niewielką mezoporowatością. Jednym z celów naszego projektu będzie otrzymanie hierarchicznych zeolitów typu Y przez poddanie kontrolowanej desilikacji ultrastabilizowanego zeolitu Y. Obiektem naszego zainteresowania będzie także zeolit typu omega. Charakteryzuje się on najwyższą wśród zeolitów mocą centrów kwasowych, jednak wąskie kanały i utrudniona dyfuzja reagentów praktycznie uniemożliwia ich zastosowanie jako katalizatory kwasowe. Planujemy otrzymanie hierarchicznych zeolitów omega przez kontrolowaną desilikację zeolitów omega poddanych uprzedniemu procesowi "steaming" w nadziei, że otrzymamy zeolit o wysokiej kwasowości oraz dobrej dostępności centrów kwasowych. Wstępne nasze doświadczenia dowiodły, że stosując mieszaninę NaOH/wodorotlenek tetraalkiloamoniowy można otrzymać tak zeolity Y jak i omega posiadające zarówno wysoką kwasowość, jak dobrą porowatość. Należy wspomnieć, że próby desilikacji zeolitów Y były podjęte dotychczas tylko w firmie rafineryjnej TOTAL, lecz nasze wstępne próby doprowadziły do zeolitów o wyższej kwasowości, oraz lepszej porowatości i krystaliczności niż te otrzymane w TOTAL'u. Było to możliwe dzięki zastosowaniu nowatorskiej metody z użyciem mieszaniny NaOH/wodorotlenek tetraalkiloamoniowy. Należy także wspomnieć, że nikt dotychczas nie próbował otrzymywać hierarchicznych zeolitów omega. Pierwszym etapem otrzymania hierarchicznych zeolitów o stosunkowo niskim Si/Al (czyli takich jak Y i omega) jest poddanie ich działaniu pary wodnej (ultrastabilizacja), co powoduje wzrost Si/Al do poziomu optymalnego dla efektywnej desilikacji, a ponadto generuje mocne centra kwasowe. Pierwszym etapem naszej pracy będzie więc dokładne poznanie zjawisk zachodzących w wyniku działania pary wodnej („ultrastabilizacja” przez „steaming”). W chwili obecnej ultrastabilizowane zeolity Y są najważniejszymi katalizatorami w rafineriach, więc niezależnie od otrzymania nowych zeolitów hierarchicznych nasze prace będą pomocne przy optymalizacji katalizatorów już istniejących. Cele nasze zamierzamy realizować stosując trzy główne metody badawcze: spektrometrię NMR, która dostarczy informacji o własności sieciowych atomów Si i Al, spektrometrię IR, która dostarczy informacji w własnościach centrów kwasowych, oraz modelowanie kwantowo-chemiczne, które pozwoli zrozumieć mechanizmy usuwania glinu (działaniem pary wodnej), oraz usuwania Si (działaniem zasad). Uzupełnieniem badań fizykochemicznych i modelowania będą testy katalityczne, które wykażą, jak hierarchizacja zeolitów poprawia ich efektywność katalityczną. Planujemy także uzupełniające badania innymi metodami: XRD, TEM, SEM, XPS, porozymetria i inne. Laboratoria nasze posiadają już znaczne doświadczenie w tego typu pracach. Prof. B. Sulikowski posiada znaczne doświadczenie w spektrometrii NMR (zdobywał je w laboratorium Prof. Klinowskiego w Cambridge), Prof. J. Datka jest znanym ekspertem w badaniach IR dotyczących kwasowości zeolitów (opublikował 200 prac na ten temat), zaś kierownik projektu, Prof. E. Broćławik posiada ogromną wiedzę w dziedzinie modelowania układów zeolitycznych. Syntezę zeolitów omega poprowadzi Dr W. Roth, który w firmie MOBIL uzyskał znaczne doświadczenie w syntezie zeolitów Te trzy grupy badawcze (reprezentowane przez profesorów: Sulikowskiego, Datkę i Broćławik) współpracują ze sobą od lat, czego wynikiem jest kilkadziesiąt wspólnych publikacji. Ponadto, ich laboratoria posiadają wysokiej klasy aparaturę i wyposażenie potrzebne do preparatyki i badań zeolitów. Przewidujemy, że dzięki uzyskanym z grantu funduszom, laboratoria te zostaną dodatkowo wyposażone. Podsumowując, mamy nadzieję, że poznamy procesy ekstrakcji Al i Si z zeolitów, oraz uda się (a wskazują na to wstępne próby) uzyskać nowe hierarchiczne katalizatory o wysokiej kwasowości i porowatości, wykazujące podwyższoną aktywność katalityczną.