

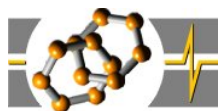


Szegedi Tudományegyetem
Környezettudományi Doktori Iskola

Hierarchikus pórusrendszerű MCM-22 zeolit katalizátorok előállítása, fizikai-kémiai és katalitikus tulajdonságai

Ph. D. tézisek

Kollár Márton



MTA Kémiai Kutatóközpont
Nanokémiai és Katalízis Intézet
Mikro- és Mezopórusos Anyagok Osztálya

Budapest
2011

Témavezető:
Dr. Rosenbergné Mihályi Magdolna

Előzmények és célkitűzések

A zeolitok mikropórusaiban az anyagtranszport gátolt, ezért sok esetben a katalitikus folyamat sebességét nem a reakció, hanem a diffúzió sebessége szabja meg. A gyakorlatban a diffúziós gátlás azt jelenti, hogy az aktív centrumoknak csak egy része vesz részt a reakcióban. A hatékonyságot növelni tudjuk, ha meggyorsítjuk a pórusokban a molekulák diffúzióját (pl. pórusátmérő megnövelésével), illetve ha lecsökkentjük a diffúziós úthosszat a mikropórusokban.

A zeolit számos nagyüzemi petrokémiai eljárás (pl. fluidágyas katalitikus krakkolás, hidrokrakkolás, hidroizomerizáció, paraffinmentesítés, alkilezés, észterezés stb.) heterogén katalizátora, ezért már csekélynek tűnő fejlesztések is, mint pl. egy alig hatékonyabb katalizátor alkalmazása, jelentős ökológiai és gazdasági hasznot eredményezhetnek.

1992 óta ismert, hogy előállíthatók olyan, rendezett pórusokat tartalmazó szilikátok, melyek pórusmérete a mezopórusok (1,5-50 nm) tartományába tartozik (pl. MCM-41, SBA-15). Ezeknek az anyagoknak a pórusaiban a molekulák diffúziója igaz gyorsabb, mint a zeolit mikropórusaiban, de az amorf szerkezetükbe beépített Al gyengébben savas centrumokat hoz létre, mint a zeolit savas centrumai. Termikus és hidrotermális stabilitásuk sem kielégítő. A mezopórusos anyagok tulajdonképpen nem váltották be a katalitikus tulajdonságaikkal kapcsolatos reményeket.

Hatékonyabb katalizátorok előállítása céljából a zeolitikémiában az elmúlt évtizedben kiemelt kutatási területté vált a hierarchikus pórusszerkezetű zeolitok szintézise, jellemzése és katalitikus viselkedésének tanulmányozása. Olyan zeolitok előállítása a feladat, melyekben a mikropórusos kristályokat mezo/makropórusok szelik át. A hierarchikus pórusrendszerű anyagok a zeolitok katalitikus alkalmazás szempontjából kedvező tulajdonságait (nagy termikus és hidrotermális stabilitás, erős Brønsted- és Lewis-sav centrumok) ötvözik a mezo/makropórusok előnyös diffúziós sajátságaival. Kutatómunkám ehhez a területhez kapcsolódik.

Munkám célja hierarchikus pórusszerkezetű, azaz mikro- és mezopórusokat tartalmazó katalizátor előállítása réteges szerkezetű MCM-22 zeolitból és MCM-41 típusú mezopórusos SiO₂-ből. Az volt a célom, hogy a mezopórusok kialakításával jó hidroizomerizációs szelektivitású bifunkciós zeolit katalizátort nyerjek.

Újfajta, kétlépéses szintézismódszert dolgoztam ki. Vizsgálataim arra irányultak, hogy tisztázzam, miképpen változik a zeolitos fázis szerkezete, morfológiája, miként változnak fizikai-kémiai és texturális tulajdonságai a szintézis egyes lépéseiben, az alkalikus delaminálás közben, majd pedig az azt követő hidrotermális kezelés alatt. Tanulmányoztam

azt is, hogy az MCM-22 prekursor kristálymérete miképpen befolyásolja ezeket a változásokat és tulajdonságokat.

Meglehetősen kevés publikáció foglalkozik azzal, hogy a hierarchikus pórusszerkezet kialakítása milyen módosulást okoz a zeolit vázszerkezetében, elsősorban a vázalumínium környezetében. Fontosnak tartottam tisztázni, hogy a szintézis körülményei között az MCM-22 delaminált rétegeiben miként változik a tetraéderesen koordinált Al atomok kémiai környezete.

A toluol diszproporcionálódásának vizsgálatával az MCM-22 nagyüregek számának változásáról, a nagyobb méretű 1,2,4-trimetilbenzol (1,2,4-TMB) átalakításának vizsgálatával, pedig a katalizátor külső felületén és az MCM-22 felületi kelyheiben található savas centrumok hozzáférhetőségéről kaptam információt.

Ni/H-formájú bifunkciós katalizátorokat készítettem és n-heptán hidrokonzverziójában vizsgáltam, hogy a Ni koncentráció, valamint a mezopórusok jelenléte miképpen befolyásolja a katalitikus aktivitást, és a termék szelektivitást.

A szintetizált mikro/mezopórusos minták fizikai-kémiai sajátosságát és katalitikus viselkedését összehasonlítottam a kiindulási MCM-22 zeolit, a delaminált állapotú MCM-22 zeolit, valamint az Al-tartalmú mezopórusos MCM-41 szilikát megfelelő sajátosságaival.

Kutatómunkám végső célja a mikro/mezopórusos katalizátorok szerkezeti, texturális, fizikai-kémiai és savasságbeli változásai és katalitikus viselkedése (aktivitás, szelektivitás) közötti összefüggések feltárása volt.

Zeolitok közül azért választottam a réteges szerkezetű MCM-22 típusú zeolitot, mert az 1990 óta ismert zeolit iránt napjainkban is jelentős a tudományos, és a technológiai érdeklődés. Behatóan tanulmányozzák sajátos csatornarendszerét (10-tagú tetraéder gyűrűk határolta csatornák, 10-tagú gyűrűn át bejárható nagyüregek, és 12-tagú gyűrű bejáratú felületi kelyhek) és katalitikus viselkedése közötti kapcsolatot, valamint kutatják a prekursorából előállítható egyéb aluminoszilikátok kialakításának lehetőségeit. Ipari alkalmazása is jelentős, mert az MCM-22 zeolit a benzol két legnagyobb mennyiségben előállított termékének, az etil-benzol és a kumol szintézisének, a katalizátora.

A szakirodalomban, 2007-ben elsőként publikáltunk közleményt az MCM-22 zeolit delaminált prekursorát tartalmazó hierarchikus pórusrendszerű anyag előállításáról és katalitikus alkalmazásáról.

Szintézis és vizsgálati módszerek

Kétféle, nagy és kis kristályos MCM-22 prekuzorral dolgoztam, melyek keverés nélküli, statikus és kevertetett autoklávban készültek vízüvegéből, alumínium-szulfátból hexametilén-imin szerkezetirányító molekula jelenlétében hidrotermális körülmények között (145 °C, 10 nap). A kétlépéses szintézis első lépésében a templát tartalmú MCM-22 prekuzor delaminálásával az MCM-22 egyedi rétegeit eltávolítottam egymástól, majd a következőben a rétegek közé, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO₂-ot szintetizáltam. A prekuzort először lúgos körülmények között cetil-trimetil-ammónium-bromiddal (CTMABr) 80 °C-on refluxáltam, majd desztillált vizes mosás és ultrahangos kezelés után vízüveg és CTMABr hozzáadásával hidrotermális kezelésnek vettem alá (100 °C, 3 nap). Összehasonlítás céljából szintetizáltam MCM-22 zeolitot, és delaminált MCM-22 (dl-MCM-22) zeolitot is, melyeket a kiindulási prekuzor, ill. a delaminált prekuzor 540 °C-os hőkezelésével kaptam. Ezenkívül előállítottam Al-tartalmú mezopórusos MCM-41 mintát is.

A fázisazonosítást és a minták szerkezeti változásainak követését röntgen pordiffrakcióval végeztem (XRD). A minták kémiai összetételét atomabszorpciós spektrofotometriai (AAS) módszerrel határoztam meg. A morfológiai változásokat pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) tanulmányoztam. A templátmentesített minták fajlagos felületét, pórustérfogatát és pórusméret-eloszlását nitrogénadszorpciós izotermákból határoztam meg. Az Al atomok kémiai környezetét ²⁷Al-MAS-NMR spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztam.

A savcentrumok számára, típusára, (Brønsted, Lewis) és a centrumok saverősségére az NH₄-formák hőmérséklet-programozott ammónia deszorpciójából (NH₃-TPD), valamint a H-formákon adszorbeált piridin Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiai (FT-IR) vizsgálatának eredményeiből következtettem. A mikropórusokon kívüli savas centrumok jellemzésére egy nagyobb kinetikai átmérőjű bázikus molekula, a 2,4-dimetil-kinolin adszorpcióját vizsgáltam.

A toluol és az 1,2,4-TMB katalitikus átalakulását állóágas mikroreaktor alkalmazásával tanulmányoztam savas katalizátorokon (H-formákon), atmoszférikus nyomáson és 300 °C-on, különböző téridőket alkalmazva. A n-heptán hidrokonzverzióját Ni/H-formájú bifunkciós katalizátorokon vizsgáltam 210-280 °C hőmérséklet tartományban, 5 bar össznyomáson. A termékelegyet a reaktorokkal *on-line* kapcsolatban álló gázkromatográffal elemeztem.

Új tudományos eredmények

1. Megállapítottam, hogy két szintézislépésben delaminált réteges szerkezetű MCM-22 zeolit prekursorból és MCM-41 típusú mezopórusos szilícium-dioxidból álló, hierarchikus pórusrendszerű kompozit anyag (dl-MCM-22/MCM-41) állítható elő. Az első lépésben az MCM-22 zeolit prekursorának egyedi rétegeit tetrapropilammónium-hidroxid és cetil-trimetil-ammonium-bromid (CTMABr) segítségével eltávolítottam egymástól, azaz delamináltam. A második szintézislépésben a rétegek közé további szilíciumforrás, és CTMABr hozzáadása után, hidrotermális körülmények között MCM-41 szerkezetű mezopórusos SiO₂-ot szintetizáltam.
2. Kimutattam, hogy delamináláskor a kristálytani *c*-irányú rendezettség lecsökken. A prekursor zeolitos rétegei megőrződtek, duzzasztáskor csak kis mértékben váltak amorffá. A delaminált, majd kalcinált mintánk szerkezete inkább hasonlít a *c*-irányban rendezetlenséget mutató, réteges MCM-56 szerkezetéhez, mint a „kártyavár” szerkezetű ITQ-2-höz.
3. Megállapítottam, hogy delamináláskor az MCM-22 zeolit nagyüregeinek száma lecsökken. Erre a toluol diszproporcionálódás sebességének csökkenéséből következtettem, mert ismert, hogy a reakció az MCM-22 zeolit nagyüregeiben található Brønsted-sav centrumokon játszódik le. Lúgos kezeléskor az MCM-22 prekursor részleges deszilikálódása is végbement.
4. Kimutattam, hogy az MCM-22 prekursor delaminálhatósága nagymértékben függ a krisztallit mérettől. A kis kristályos (~0,5 x 0,5 x 0,1 μm) MCM-22 prekursor rétegei, a kevesebb rétegek közötti kötés miatt könnyebben eltávolíthatóak egymástól. Igazoltam azt is, hogy a kis kristályos delaminált zeolit prekursor gátolja a mezopórusos MCM-41 összetevő képződését.
5. Kimutattam, hogy a dl-MCM-22/MCM-41 kompozit anyagban a vázalumínium egy része hármas koordinációjú. Az enyhén lúgos delamináláskor, és a mezopórusos összetevő kialakításakor a zeolitban az alumínium tetraéderes környezete megsérülhet, ami a Brønsted savasság csökkenésével jár.
6. Megállapítottam, hogy a delaminált mintában és a kompozitban a vázhoz tartozó trigonális Al atom koordinációja a folyadékfázisú NH₄⁺-ioncsere alatt, NH₄⁺-ion koordinálódása révén, tetraéderessé alakulhat, ezért NH₃ termodeszorpciós méréssel a minták Brønsted savasságát túlbecsüljük. A katalitikus tulajdonságokkal összhangban álló képet kapunk a savasságról amennyiben a minták H-formáját tanulmányozzuk infravörös

spektroszkópiai módszerrel, például bázikus molekulákkal, a piridinnel vagy 2,4-dimetilkinolinnal, kölcsönhatásban.

7. Kimutattam, hogy az 1,2,4-trimetilbenzol diszproporcionálódása jelentősebb a kompozit katalizátoron, mint a kiindulási, vagy a delaminált zeoliton. Ez a mezopórusok jelenlétére utal, ami kedvez a nagy molekulák átalakulásának.
8. Igazoltam, hogy bifunkciós katalizátoroknál a Ni/Brønsted-sav centrum arány 0,5-1,0 tartományban jelentősen befolyásolja az n-heptán hidrokonzverzióját. A Ni tartalom növelésével nő az aktivitás és a heptán izomer termékek képződési sebessége, miközben csökken a krakktermékek képződési sebessége.
9. Megállapítottam, hogy a dl-MCM-22/MCM-41 kompozit katalizátoron tapasztalt nagyobb heptánizomer szelektivitás a diffúzió szempontjából előnyösebb pórusszerkezetnek köszönhető. Az egyszeresen elágazó heptán izomerek a mezopórusokon keresztül gyorsan, még mielőtt krakkolódnának, el tudják hagyni az aktív katalizátor szemcséket.
10. A Ni/Al-MCM-41 minta a n-heptán hidrokonzverziójában katalitikusan inaktív. Magasabb hőmérsékleteken (>300 °C) válik aktívvá, elsődleges reakcióként lejátszódó hidrogenolízisben. Bebizonyítottam, hogy Al mezopórusokba építésével nem lehet olyan erős Brønsted-sav centrumokat kapni, mint amilyenek a zeolit mikropórusaiban kialakulnak.
11. Lényeges felismerésem, hogy, amikor a zeolitos mikropórusok környezetében mezopórusokat alakítunk ki, igen nagy valószínűséggel sérülnek a zeolit aktív alakulatai.

Az eredmények gyakorlati hasznosítása

Az MCM-22 zeolit pórusdiffúziós ellenállásának csökkentésére irányuló kutatásaim elsősorban ismereteink bővítését szolgálták. Mindazonáltal, a szerzett ismeretek birtokában az általam kidolgozott módszerrel, viszonylag olcsóbb templát felhasználásával (pl. Pluronic típusú kopolimerrel) kifejleszthetők a petrokémiai iparban is alkalmazható hatékonyabb katalizátorok.

Az értekezés tárgykörében megjelent közlemények:

- 1. *Micro/mesoporous aluminosilicate composites from zeolite MCM-22 precursor***
M. Kollár, R.M. Mihályi, G. Pál-Borbély, J. Valyon
Microporous and Mesoporous Materials, 2007, 99, 37-46
IF₂₀₀₇: 2,210, *független idéző közlemények száma*: 9
- 2. *Activity and selectivity of zeolite MCM-22 catalysts in the disproportionation of toluene***
R.M. Mihályi, I. Kolev, V. Mavrodinova, C. Minchev, **M. Kollár**, J. Valyon
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2007, 92, 345-354
IF₂₀₀₇: 0,584, *független idéző közlemények száma*: 2
- 3. *Comparative catalytic studies on alkylaromatics transformations over [Al]MCM-22 and boron-substituted [Al, B]MCM-22***
I. Kolev, V. Mavrodinova, R.M. Mihályi, **M. Kollár**
Microporous and Mesoporous Materials, 118, 2009, 258-266
IF₂₀₀₉: 2,652
- 4. *Silica and aluminosilicate catalysts of hierarchical porous structure***
M. Kollár, R.M. Mihályi, J. Valyon
Silica and Silicates in Modern Catalysis, ISBN: 978-81-7895-455-4 Editor I. Halasz,
2010, 171-186
- 5. *n-Heptane hydroconversion on bifunctional hierarchical catalyst derived from zeolite MCM-22***
M. Kollár, R.M. Mihályi, József Valyon
Studies in Surface Science and Catalysis, 175, 2010, 727-730
IF:-
- 6. *Acidic and catalytic properties of zeolite MCM-22 and its composite***
M. Kollár, R.M. Mihályi, S.D. Burton, J.H. Kwak, J. Szanyi
Proceedings of 10th Pannonian International Symposium on Catalysis, Eds.: M.
Derewinski, B. Sulikowski, A., Wegrzynowicz, ISBN: 978-83-929430-4-4, 2010, 183-191

7. *Transformations of alkyl aromatics over delaminated MCM-22 zeolites and their composites with mesoporous MCM-41 silicate*

M. Kollár, I. Kolev, R.M. Mihályi, V. Mavrodinova

Applied Catalysis A: General, 2011, 393, 59-70

IF₂₀₁₀: 3,383

Az értekezés anyagának bemutatása előadások és poszterek formájában:

1. *Preparation and characterization of zeolite-containing micro- and mesoporous aluminosilicates*

M. Kollár, R.M. Mihályi, J. Valyon

1st International Workshop on in-situ study and development of processes involving nanoporous solids, La Grande Motte, France, 2006

2. *Preparation and Characterization of composites consist of nanocrystalline zeolites and mesoporous aluminosilicates*

M. Kollár, M.R. Mihályi, J. Valyon

12th International Conference of Chemistry, Csíkszereda-Miercurea Ciuc, Romania, 2006

3. *Preparation and characterization of micro/mesoporous composites from delaminated zeolite MCM-22 precursors having different crystallite size*

M. Kollár, M.R. Mihályi, J. Valyon

6th International Mesoporous Materials Symposium, Belgium, Namur, 2008,

4. *n-Heptane hydroconversion on bifunctional hierarchical catalyst derived from zeolite MCM-22*

M. Kollár, M.R. Mihályi, J. Valyon

10th International Symposium on the Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts, Louvain-la-Neuve, Belgium, 2010

5. *1,2,4-Trimethylbenzene transformation over hierarchical catalyst assembled of delaminated zeolite MCM-22 precursor and mesoporous MCM-41 silicate*

M. Kollár, I. Kolev, R.M. Mihályi, V. Mavrodinova

16th International Zeolite Conference joint with the 7th International Mesoporous Materials Symposium, 2010

Egyéb közlemények:

1. *Structural and acidic characteristics of X-ray amorphous and partially crystalline zeolite Beta*

M. Kollár, R.M. Mihályi, J. Valyon

Proceedings of the 8th Pannonian International Catalysis Symposium, Ed.: I. Pálinkó, ISBN: 963-06-0138-9, Hungarian Zeolite Association, Szeged, 2006, 190-195

2. *Structure, acidity and redox properties of MCM-22 ferrisilicate*

R.M. Mihályi, K. Lázár, M. Kollár, F. Lónyi, G. Pál-Borbély, Á. Szegedi

Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 110, 51-63

IF₂₀₀₈: 2,555

független idéző közlemények száma: 1

3. *Toluene and 1,2,4-trimethylbenzene conversion on [Al]MCM-22 zeolite partially substituted by boron*

R.M. Mihályi, I. Kolev, M. Kollár, V. Mavrodinova, Ch. Minchev, T.I. Korányi

Studies in Surface Science and Catalysis, 174, 2008, 1215-1218

4. *Effect of the partial substitution of Al by B in MCM-22 zeolite on the selectivity and catalytic activity in toluene disproportionation*

M.R. Mihályi, I.N. Kolev, V.P. Mavrodinova, M. Kollár, T. Korányi, Ch.I. Minchev

Topics in Chemistry and Material Science vol. 1: Advanced Micro- and Mesoporous

Materials, Eds.: K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vayssilov, ISBN: 978-954-580-239-3, Heron Press, Sofia, Bulgaria, 2008, 363-371

5. *The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported cobalt catalysts*,
M. Kollár, A. De Stefanis, H.E. Solt, R.M. Mihályi, J. Valyon, A.A.G. Tomlinson
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, 333, 37-45
IF₂₀₁₀: 2,872

6. *The effect of mesopore formation on the acidity and catalytic behavior of zeolite ZSM-5*
M. Kollár, R.M. Mihályi, V. Kolev, V. Mavrodinova
Advanced Micro- and Mesoporous Materials -Book of Abstracts, Eds.: K. Hadjiivanov, V. Valtchev, S. Mintova, G. Vaysilov, Heron Press, Sofia, Bulgaria, ISBN: 978-954-323-558-2, 2010, 200-210

A közlemények összesített hatástényezője (Σ_{IF}): 14,256

Egyéb előadások és poszterek:

1. *Esterification of acetic acid with ethanol using zeolite membrane*
M. Kollár, M.R. Mihályi, A. Patis, V. Nikolakis
3rd International Workshop on in-situ study and development of processes involving nanoporous solids, Alicante, Spain, 2007

2. *The Fischer-Tropsch Mechanism in Nanoporous Catalysts. In-situ Investigations*
M. Kollár, A. De Stefanis, H.E. Solt, R.M. Mihályi, J. Valyon, A.A.G. Tomlinson
1st International Conference on Nanoporous Materials in Energy and Environment, Chania, Greece, 2008

3. *Effect of mesopore formation on the acidity and catalytic behavior of zeolite ZSM-5*
M. Kollár, M.R. Mihályi, J. Valyon
3rd International Symposium “Advanced Micro- and Mesoporous Materials”, Albena resort, Bulgaria, 2009