

Organski kationi kao usmjerivači strukture u sintezi zeolita

Nikol Bebić

Kemijski seminar 1

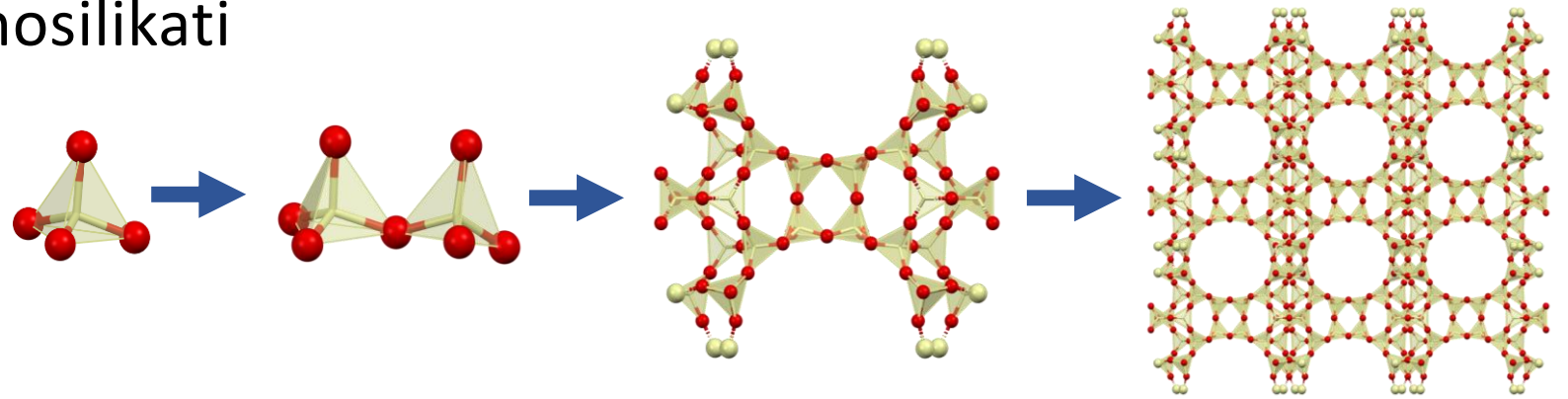
Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

Izrađen prema: *“Ab initio” synthesis of zeolites for preestablished catalytic reactions*

E. M. Gallego, M. T. Portilla, C. Paris, A. L. Escamilla, M. Boronat, M. Moliner, A. Corma, *Science* **355** 1051–1054 (2017)

ZEOLITI

- kristalni mikroporozni alumosilikati
- podjela po:
 - a) veličini šupljina
 - b) omjeru Si i Al
 - c) strukturnom tipu



- a) veličini šupljina
 - male – 8 MR
 - srednje – 10 MR
 - velike – 12 MR
 - ekstra velike > 12 MR
- * promjeri šupljina od 3 – 20 Å

- b) omjeru Si i Al
 - niskosilikatni (1 – 1,5)
 - srednesilikatni (2 – 5)
 - visokosilikatni (10 – 100)

- c) strukturnom tipu
 - 255 dosad poznatih, troslovne kratice forme **ABC**

- svojstva: poroznost, stupanj hidrofobnosti, broj i priroda kiselih mjesta, struktura
- primjena: katalizatori, adsorbensi, ionski izmjenjivači

ITQ-27 od *Instituto de Tecnologia Quimica Valencia*

IWV od **I**TQ-**t**wenty **se**ven

ZSM-5 od Zeolite Socony Mobil - five

MFI od Z**S**M-**f**ive

strukturni tip	materijal
IWV	ITQ-27
MFI	ZSM-5 silikalit-1 NU-5 FZ-1 ...

- nađeni u vulkanskim stijenama (uvjeti visokog tlaka i temperature)
- prvi zeolit sintetiziran u laboratoriju 1862. godine – LEVINIT



zeolit nađen u prirodi*



silikalit-1 iz labosa

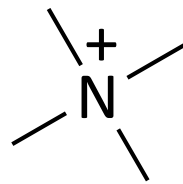
- najzastupljenija hidrotermalna sinteza
- ionotermalna
- u posljednje vrijeme sve se više proučavaju mehanokemijska, ultrazvučna i mikrovalna

hidrotermalna sinteza

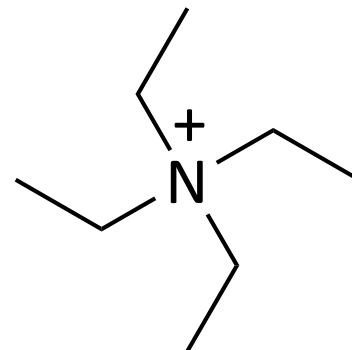
- izvori Si i Al, molarni sastav, mineralizatori, usmjerivači strukture
- temperatura i vrijeme

organski kationi kao usmjerivači strukture

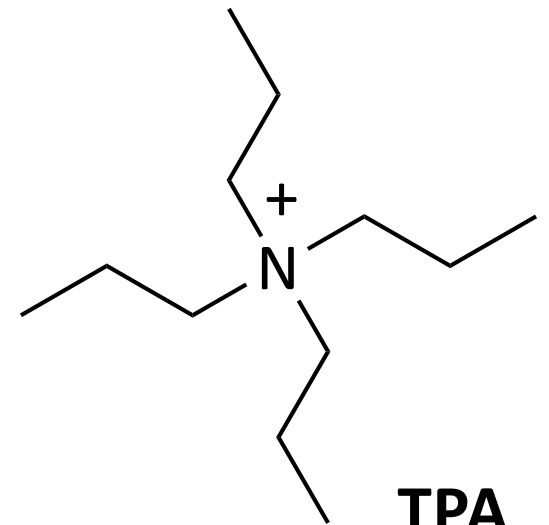
- Barrer i Denny 1961. godine
- prvi put upotrijebljen TMA kation kao OSDA
- OSDA = *organic structure-directing agent*
- potreba za uvođenjem organskih kationa zbog pokušaja sinteze visokosilikatnih zeolitnih materijala
- otkrića novih strukturnih tipova
- u novije vrijeme ispituju se sve razgranatiji tetraalkilamonijevi kationi, surfaktanti, ciklički amonijevi kationi, fosfonijevi, itd.



TMA

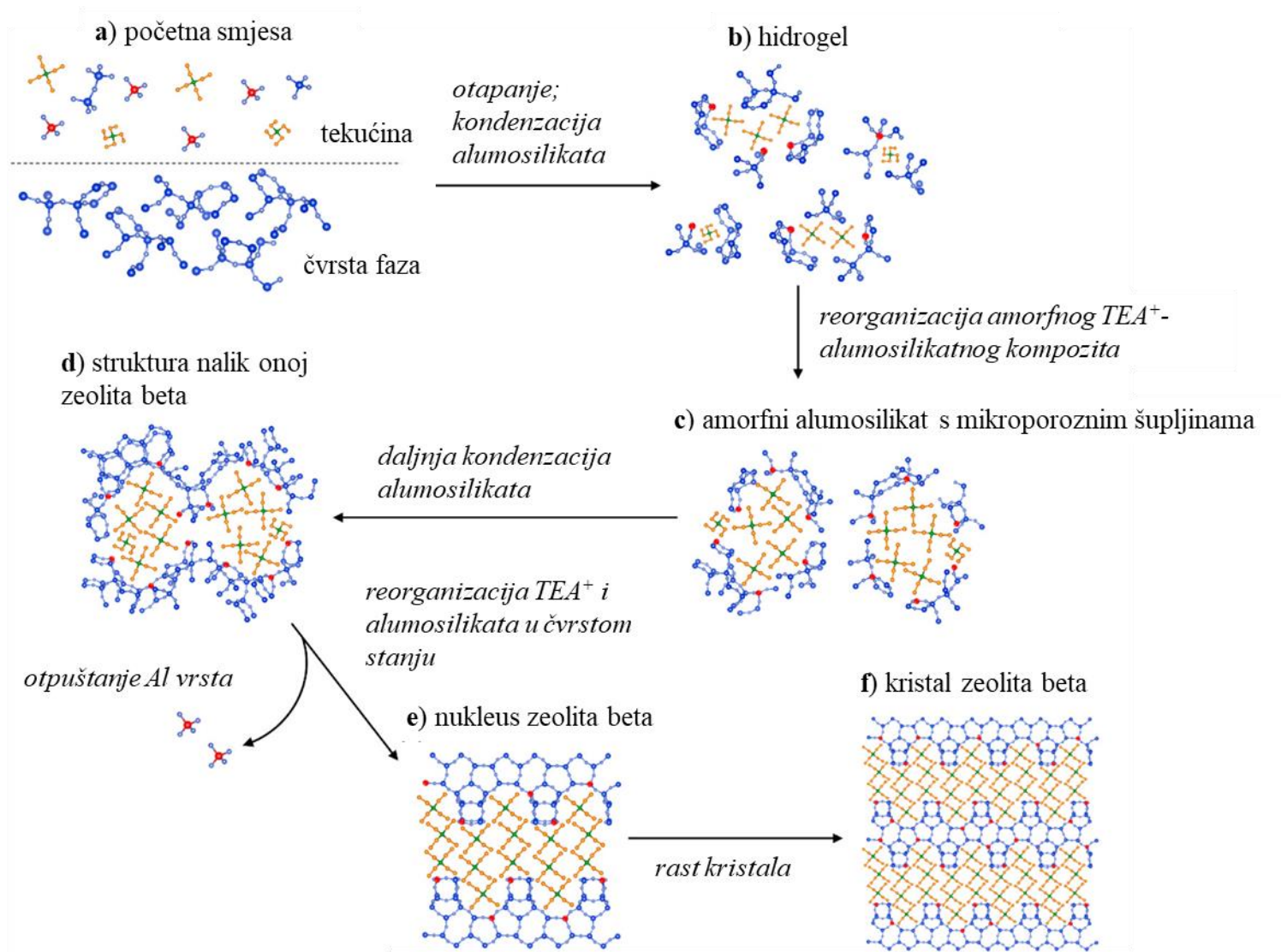
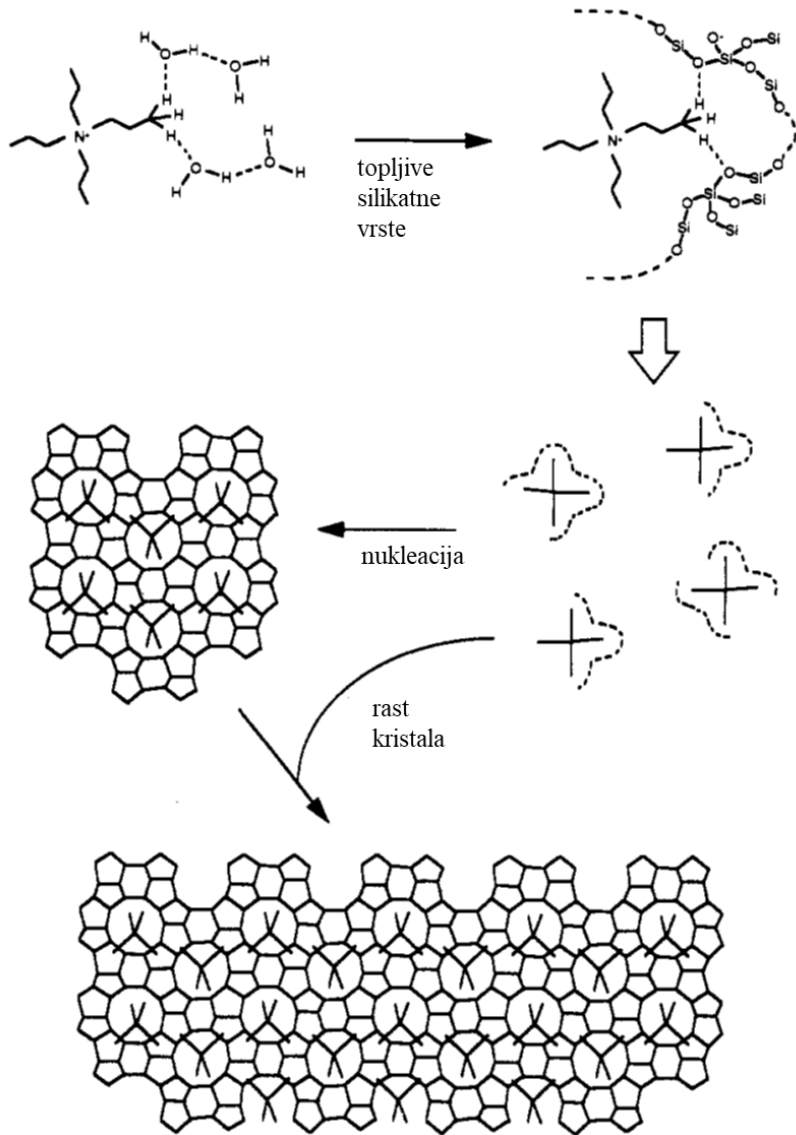


TEA



TPA

strukturno usmjeravanje



- **najčešći** pristup odabiru organskog kationa kao usmjerivača strukture, promatraju se:
 - struktura, dimenzije šupljina i kanala zeolita kojeg se želi pripraviti
 - udio aluminijskih u strukturi – manje aluminijskih = korištenje OSDA s manjim omjerom naboja i radijusa
- problemi
 - više kationa daje isti strukturni tip. Npr. strukturni tip **BEA** nastaje i s TEA i TPA kationom
 - jedan kation daje više strukturnih tipova
 - povezanost s ostalim parametrima sinteze (**temperatura**, vrijeme zagrijavanja, molarni sastav, metoda sinteze...)
- **novi pristup**
 - postavljen tako da daje zeolit koji bi trebao biti najbolji katalizator za tu reakciju

sinteza katalizatora za predodređenu reakciju

1. Reakcija koju
želimo
katalizirati



2. Prijelazno
stanje te
reakcije



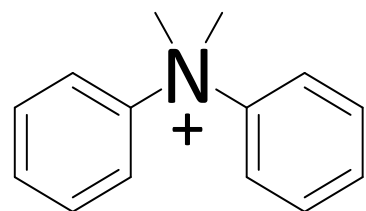
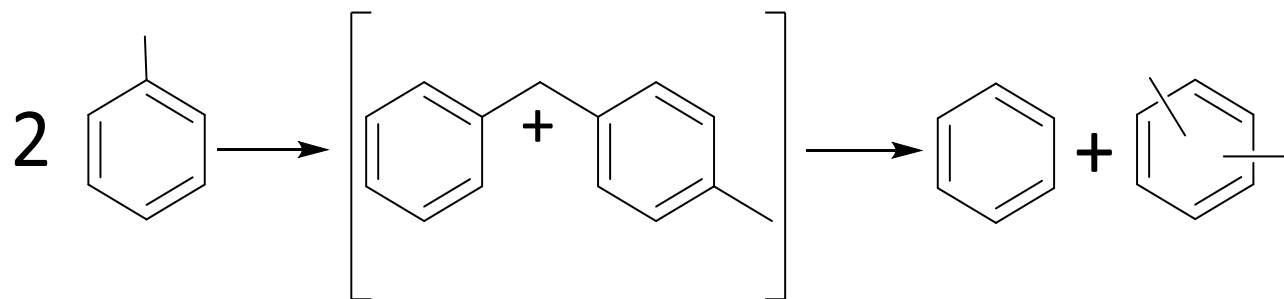
3. OSDA nalik
prijelaznom
stanju



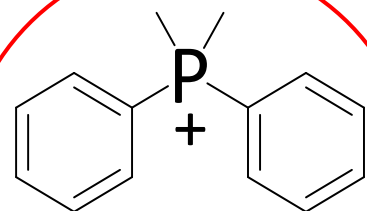
4. Katalizator
(zeolit) za



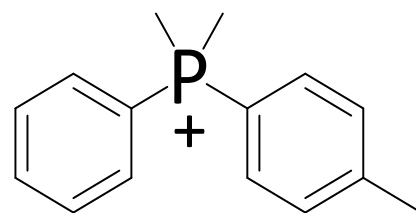
Disproporcioniranje toluena



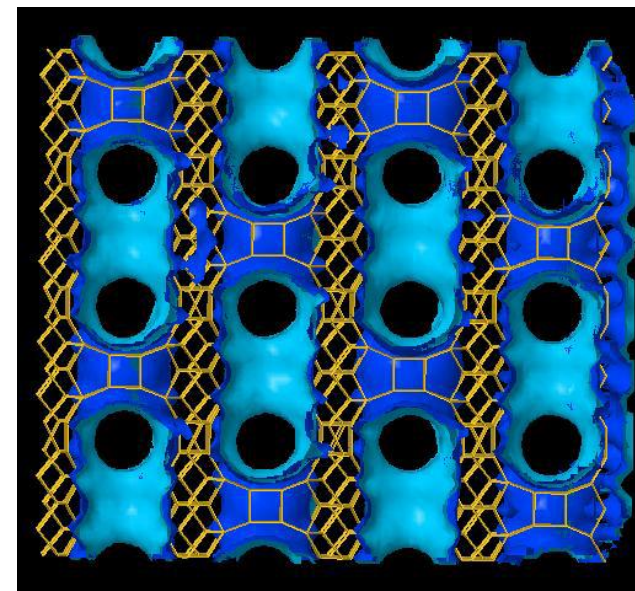
TSM1



TSM2



TSM3

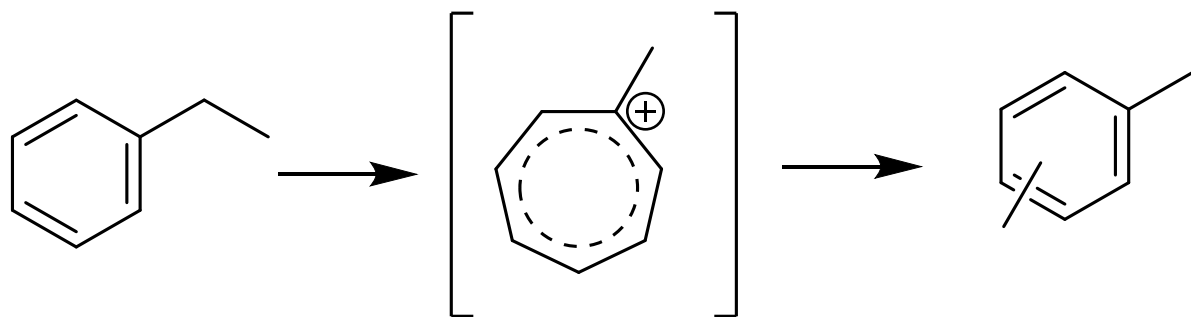


strukturni tip IWW

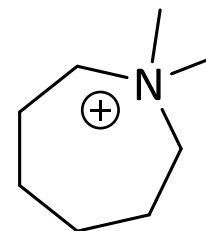
- ITQ-27
- katalitičko ispitivanje (uspoređeno s komercijalnim, sličan omjer Si/Al)
- konverzija toluena i selektivnost prema ksilenu najveći za ITQ-27 iako je broj Brønstedovih kiselih mjesta najniži za ITQ-27

Izomerizacija etilbenzena

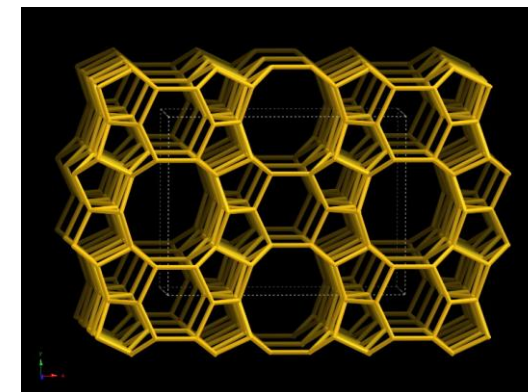
a)



b)



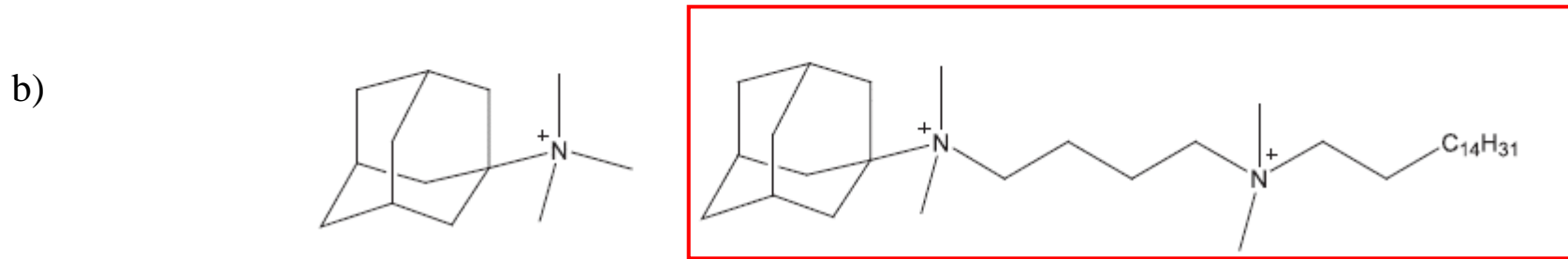
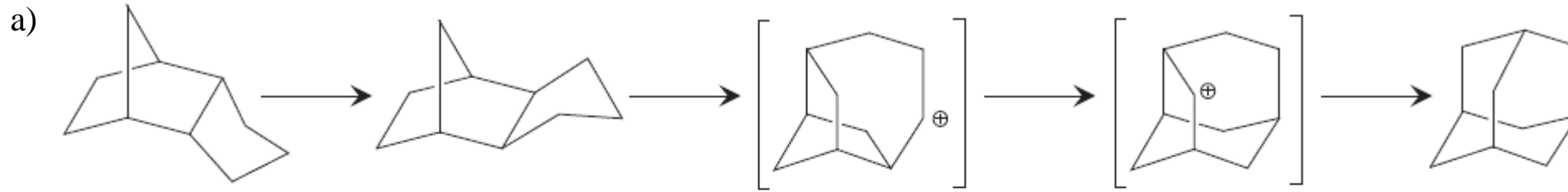
TSM4



strukturni tip **FER**

- etilbenzen je nusprodukt u reakciji disproporcioniranja toluena
- slojeviti silikat. Kako bi dobili zeolit i pri tome izbjegli približavanje slojeva materijal tretirali kiselinom i dobili produkt čija je struktura slična onoj ferierita (**FER**), dobiveni materijal nazvali ITQ-64
- katalitičko ispitivanje – usporedba s komercijalno korištenim mordenitom – ITQ-64 veća selektivnost prema ksilenu. Broj Brønstedovih kiselih mjesta veći kod mordenita.

Sinteza adamantana izomerizacijom *endo*-triciklodekana



TSM5

TSM6

CHA

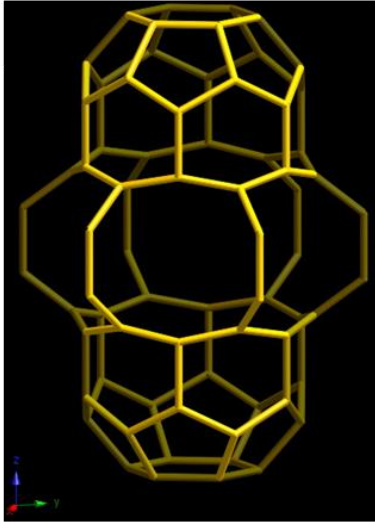
MIT-1

ITQ-1

MCM-22

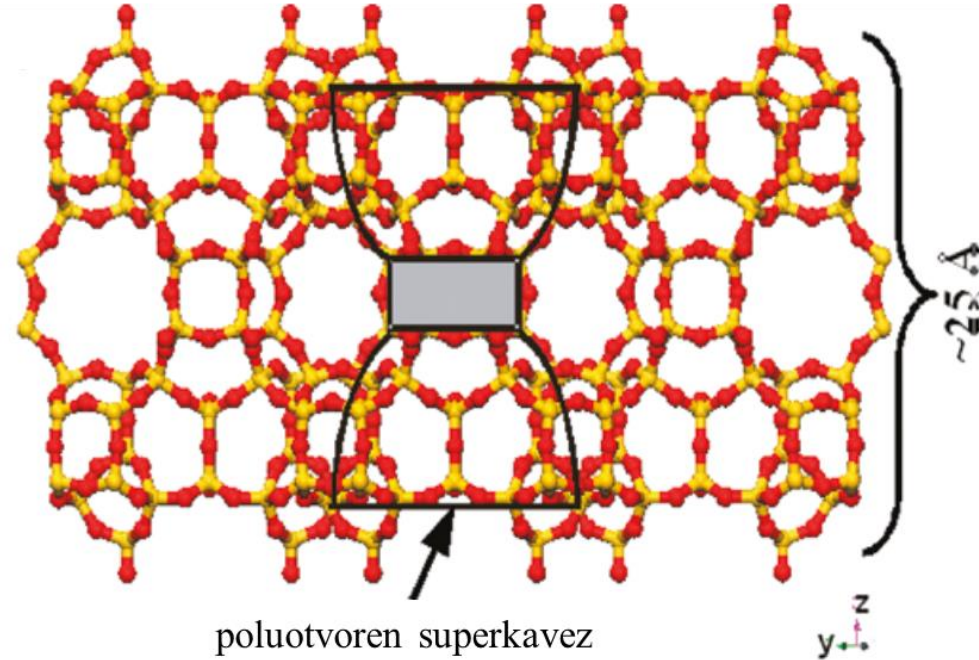
sinteza katalizatora za predodređenu reakciju

a)



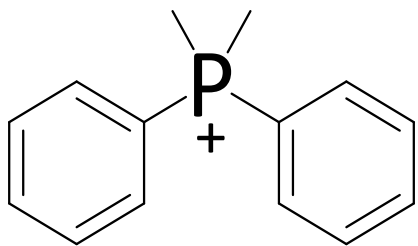
superkavez
strukturnog tipa
MWW

b)

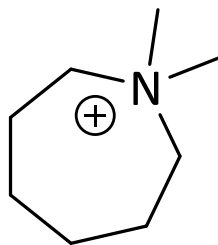


poluotvoren superkavez
struktura 2D materijala MIT-1

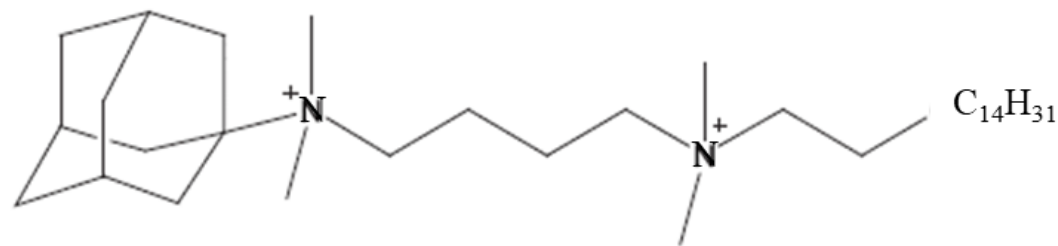
- katalitičko ispitivanje:
 - MIT-1, MCM-22, **FAU**, **BEA**. **FAU** i **BEA** imaju veći stupanj konverzije jer su zeoliti s velikim šupljinama (olakšava difuziju, ali smanjuje selektivnost jer je manja kompatibilnost s prijelaznim stanjem).
 - MIT-1 i MCM-22 veća selektivnost prema adamantanu



ITQ-27



ITQ-64



MIT-1

- svi katalizatori dobiveni na ovaj način pokazuju veću selektivnost prema produktima odabranih reakcija
- pristup ne mora biti ekonomski isplativ, nužno je samo da ukaže na katalizator koji će dati bolje rezultate od inače korištenih
- kritički razlučiti ima li smisla da zeolit koji nastane s mimikom prijelaznog stanja katalizira tu reakciju (utjecaj ostalih parametara sinteze)
- mana: pronalazak kationa koji je oblikom, vrstom i veličinom nalik prijelaznom stanju. Mora biti stabilan pri temperaturi provođenja sinteze.

HVALA NA PAŽNJI!