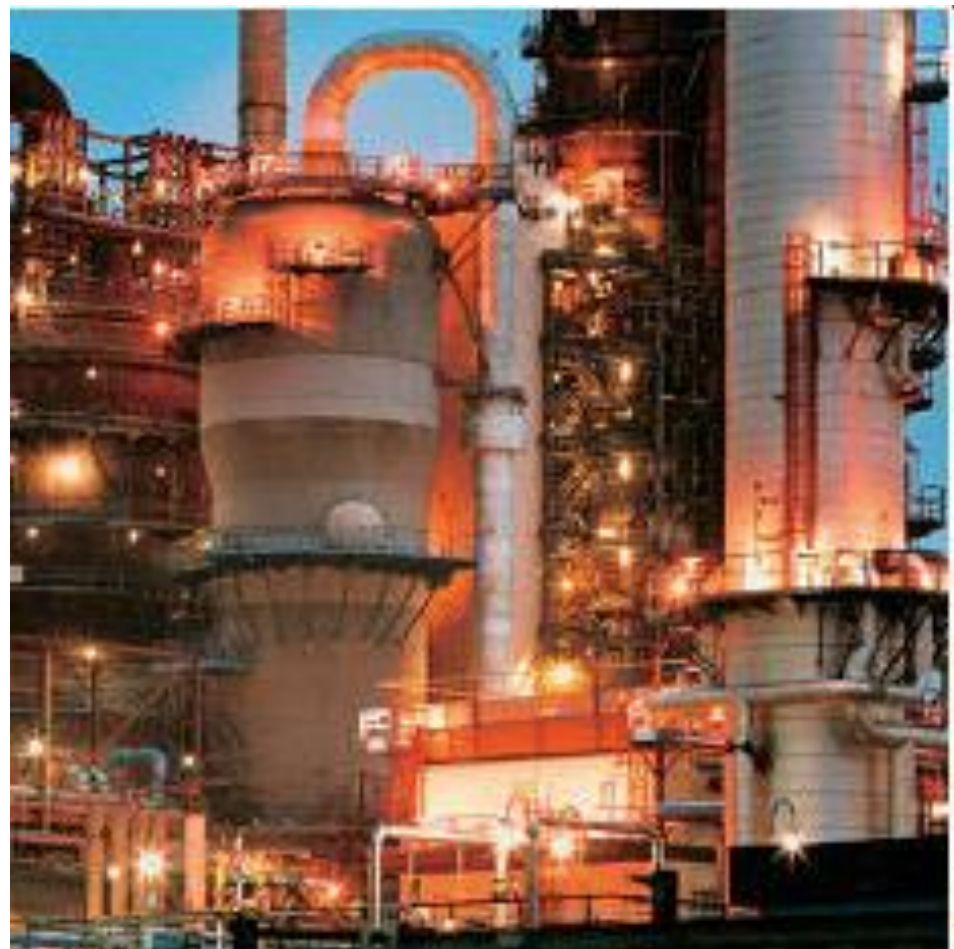
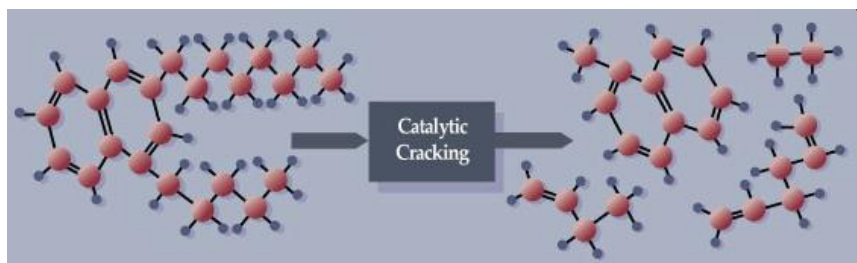


A zeolitkatalízis hat évtizede - petrokémiai ipar



- A legfontos katalitikus eljárások zeolitokkal (savkatalizált reakciók): katalitikus krakkolás, paraffinok izomerizálása, olefinek izomerizálása és oligomerizációja, alakszelektív izomerizációs átalakítások, finomkémiai eljárások, stb.
- A zeolitok előnyös tulajdonságai a katalízisben:
 - szabályos pórusrendszer, molekula méretű pórusok, alakszelektivitás, nagy termikus stabilitás, regenerálhatóság
 - változatos tulajdonságú, viszonylag egységes aktív centrumok
 - szilárd savak, szabályozható savassággal
 - hidrogénező-dehidrogénező funkció – bifunkciós katalizátorok (nemesfémek (Pt, Pd), átmeneti fémek (Ni,Co), fém-oxidok (ZnO, CuO), szulfidok (NiS, MoS), fémkomplexek - fontos a kétféle funkció egyensúlya, az izomerizálás/krakkolás kontrollja
 - redox funkció beépítése TSI (Ti, Fe, Cr, lehet multifunkciós is)
 - enzim tulajdonságok másolása „ship-in-a-bottle”

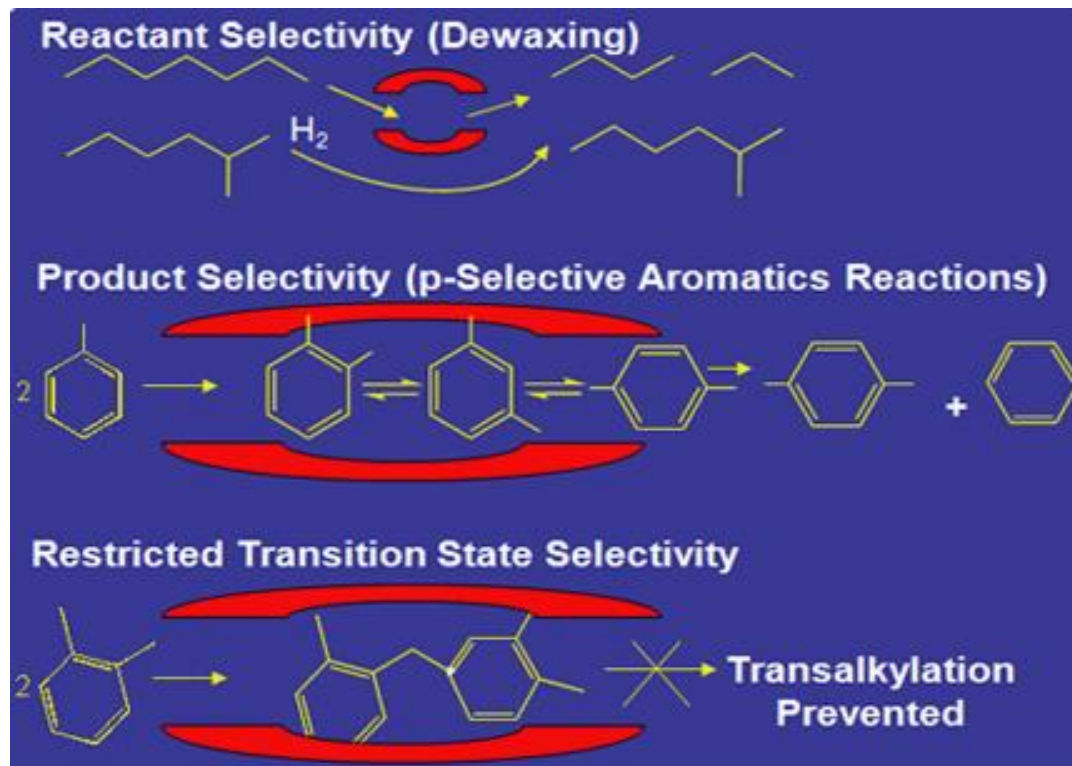
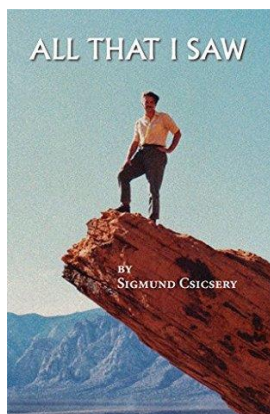
Szerkezeti hatások a katalízisben

- döntő tényező az egységes, de változtatható méretű mikropórus rendszer 0,4-1,3 nm
- hasonló a pórusdimenziója mint a szénhidrogéneknek → a molekulák mozgása a csatornában: a Knudsen diffúziónál is lassabb és érzékenyebb (pl. o- ill. p-xilol a ZSM-5-ben 3 nagyságrend eltérés!) molekulaszita hatás → alakszelektivitás
- erős adszorpciós kölcsönhatás a mikropórusokban, nagy reaktáns koncentrációk, mini-reaktorok (szilárd elektrolitok, ionizáló szilárd oldószerek), kedvező a bimolekuláris reakciókban
- a pórusok belső falának polárossága (hidrofil vagy hidrofób) befolyásolja a reaktánsok adszorpcióját, vagy a reakciótermékek deszorpcióját

Alakszelektivitás

Csicsery Zsigmond

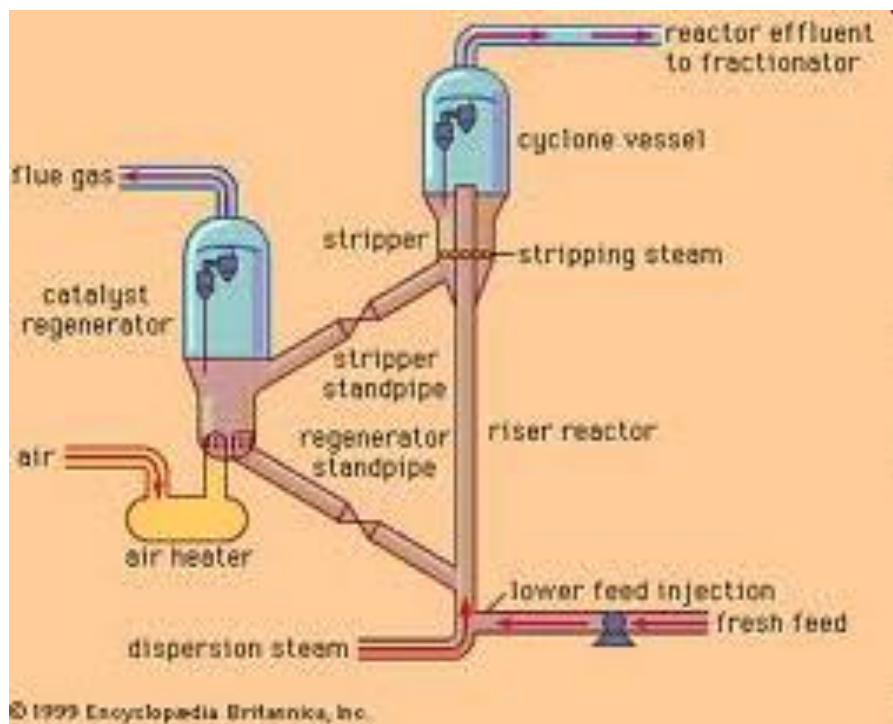
Chevron Res. Comp.



- **Reaktáns:** túl nagy molekula nem jut be az aktív centrumhoz (pl. dewaxing, csak a normál paraffinok krakkolódnak)
- **Termék:** csak az a termék jut ki a képződő molekulák közül, amely képes kidiffundálni (pl. para irányított aromás reakciók) (a kristálméret szerepe!)
- **Közi termék:** az átmeneti állapot helyhiány miatt nem jöhet létre (ZSM-5 nem engedi a xilol átalkilezését)

Zeolit alapú ipari eljárások

- **FCC-Fluid Catalytic Cracking**-Katalitikus krakkolás /ReUSY/ (kb. 500 000 t katalizátor/év, vezető eljárás a 60-as évektől)
- Benzin (C1-C6) hozam növelése a vákuum desztillációs fenéktermék krakkolásával – fluidizált katalizátor ágy – 480-520 °C – rövid kontaktidő, majd regenerálás 600-800 °C-on levegővel



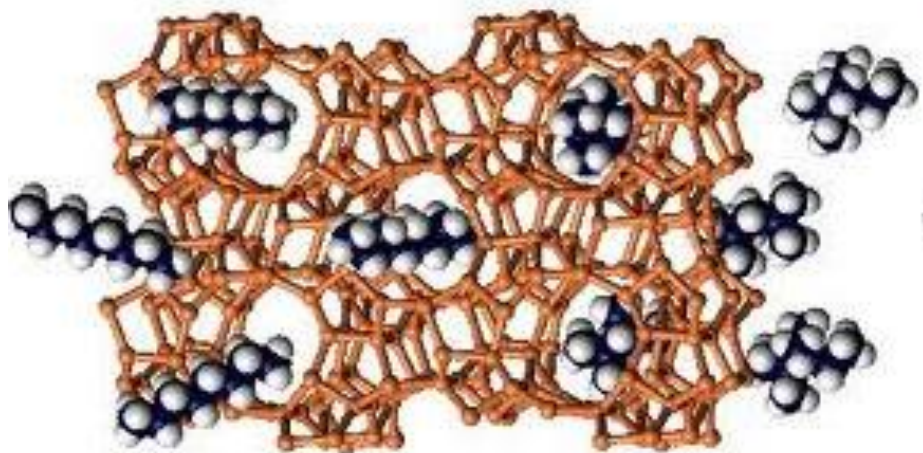
Rabó Gyula (1924-2016)
Union Carbide Corp.

- FCC-technológiát folyamatosan fejlesztik: ma már a faujazit komponensek keveréke a mátrixban (HY, USY, ReY) - magasabb benzin hozam + ZSM-5 additív – magasabb oktánszám + nemesfém a kokszt leégetésre + V_2O_5 csapda
- **Hidrokrakkolás:** nehéz maradék párlatok értéknövelő átalakítása benzinné, diesel olajjá, 15-150 bar H_2 , 250-430 °C, bifunkciós katalizátorok = savas zeolit (FAU, ERI, MOR) + hidr./dehidr komponens (Pt, Pd, Ni, Co, Mo, W)

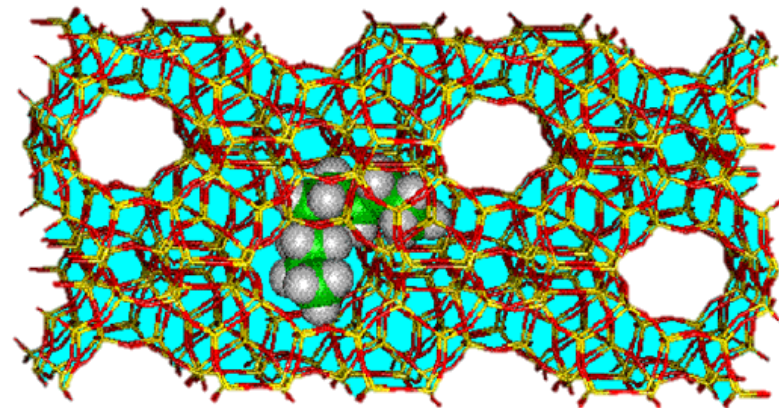
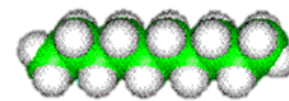
Hydrocracking



- **Selektiforming** – benzin oktánszámnövelése, a normál paraffinok elkrakkolásával H_2 -ben. LPG keletkezik, Ni-erioniton vagy klinoptiloliton (szűk pórusú zeolitok)
- **Hidroizomerizáció** – pentán és hexán izomerizálása Pt/H-mordeniten összekötve az i/n-paraffin szeparációval CaA-n (5A)
- **Dewaxing** (hidrodewaxing) – dermedéspont csökkentő hosszúszénláncú n-paraffinok krakkolása olajfrakciókból: dezaluminált Pt/mordenit vagy Ni/ ZSM-5 zeolitok



Mordenit



ZSM-5 (MFI)

- **Aromásképzés (BTX)** könnyű szénhidrogénekből
 - Cyclar–(UOP), M2-forming (Mobil) közepes pórusú Pt/H-zeol.
 - AROMAX (Chevron) bázikus zeolit Pt, KL zeolit
- **Aromás átalakítások:** etilbenzol etilénből és benzolból
 - Mobil' Badger': ZSM-5, korróziós problémák nélkül (AlCl₃+ Friedel-Crafts alkilálás helyett)
 - kumol előállítás propilénből és benzolból, benzol klórozás
 - o-xilol alakszelektív izomerizációja p-xilollá: H-ZSM-5
 - toluol diszproporcionálódása (benzol+xilol): H-ZSM-5, mordenit
- **MTG (Methanol to Gasoline)** – Alternatív üzemanyag termelés földgáz vagy szén forrásból a szintézisgázt (CO+H₂) metanollá alakítva, majd H-ZSM-5-ön közvetlenül szénhidrogénekké (Metanol dehidratálása, oligomerizáció dimetil éterre, polimerizáció+ hidrogénezés→C₅+ paraffinok)

Table 2 Commercial zeolite catalytic processes and types of catalysts; based on ref. 311

Structural type	Catalytic process
FAU (zeolite Y)	Catalytic cracking, hydrocracking, NO _x reduction, acylations
MOR (mordenite)	Alkane hydroisomerisations, hydrocracking, dewaxing, aromatic alkylations, olefin oligomerisation
MFI (ZSM-5, TS-1)	MTO, MTG, olefin cracking, olefin oligomerisation, aromatic alkylations, isomerisations, disproportionations, aromatisation, NO _x reduction, selective oxidations, hydration, amination, Beckmann rearrangement, cyclodimerisation
*BEA (Beta)	Benzene alkylations, aliphatic alkylations, acetylation, Baeyer-Villiger reaction, etherification
LTL (zeolite L)	Alkane aromatisation
MWW (MCM-22)	Benzene alkylations
CHA (SAPO-34 ^a)	MTO
AEL (SAPO-11)	Long-chain alkane hydroisomerisation, Beckmann rearrangement
ERI (Erionite)	Selectoforming
RHO (Rho)	Amination
TON (Theta-1)	Long-chain alkane hydroisomerisation

^a Zeotype - silicoaluminophosphate.

J. Prech, P. Pizarro, D. P. Serrano and J. Cejka

From 3D to 2D zeolite catalytic materials, Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 8263.

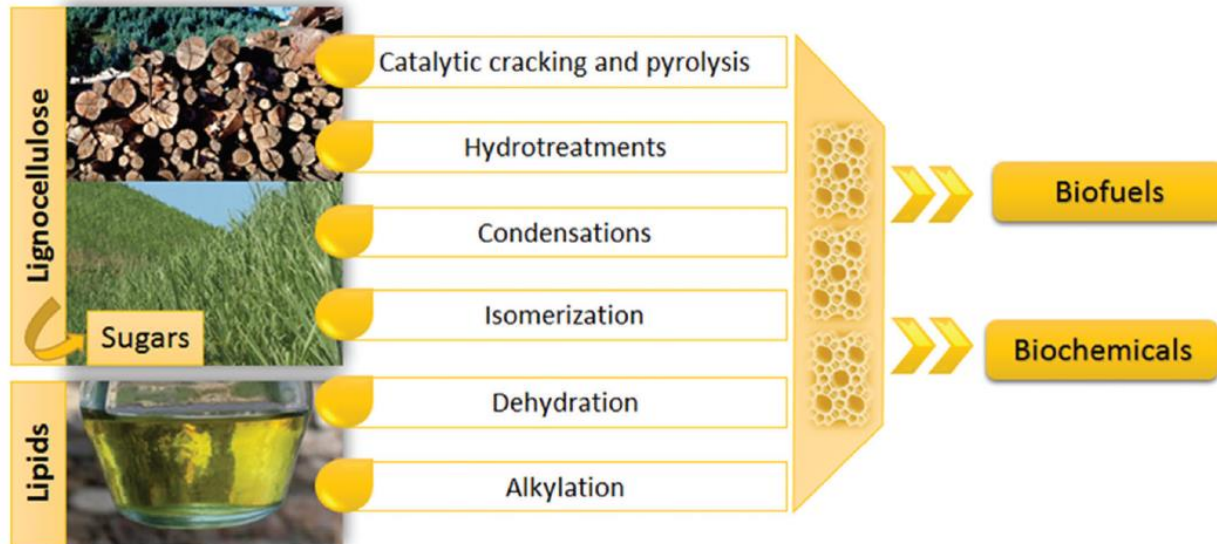
Finomkémiai átalakítások

- Kis volumenű, de jelentős reakciók a zeolitok sav-bázis és alakszelektív tulajdonságaira építve, sokféle módosítással: 'taylor-made catalysts'
 - kettőskötés izomerizáció pl. buténból izobutén: Ferrierit
 - alkoholok dehidratációja olefinekké ill. éterekké
 - alkánok dehidrogénezése olefinekké (Pt/MgZSM-5)
 - szelektív hidrogénezés pl. acetilén etilénben, stb.
 - addíciós reakciók: olefinek hidratációja, S vagy N vegyületek addíciója, alkoholok addíciója olefinekre pl. MTBE – metil-tercier-butiléter előállítása
 - aromások átalakításai (izomerizáció, alkilezés, halogénezés, acilezés, stb.)
 - oxidációs reakciók pl. MFI szerkezetben Si helyettesítve Ti
 - de-NO_x eljárások (SCR-Co-SSZ13)

Zeolitok a jövő kémiai technológiájában

Fejlesztési irányok: Illeszkedés a biofinomító koncepcióhoz

- biomassza átalakítás: oxigénmentesítés – platform molekulák, inkább oxidalapú katalizátorok
- De/hidratálás, de/hidrogénezési reakciók jellemzők a biomassza átalakításra
- 'porosity taylored' catalysts
- Nem előnyös: erősen savas és Brönsted savas helyek a felületen, gyors kokszolódás
- Cukrok, bioalkoholok átalakítása üzemanyagokká



Imagine! A World Free from Fossil Fuels

Green gasoline for combustion
engines: imagine a world
without fossil dependency

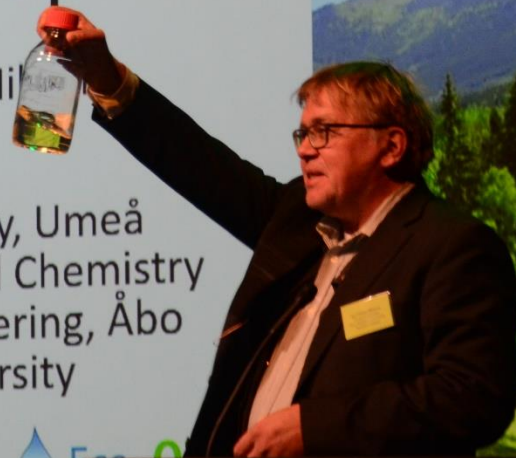
Prof. Jyri-Pekka Mäkelä

September 2019

Technical Chemistry, Umeå
University & Industrial Chemistry
and Reaction Engineering, Åbo
Akademi University

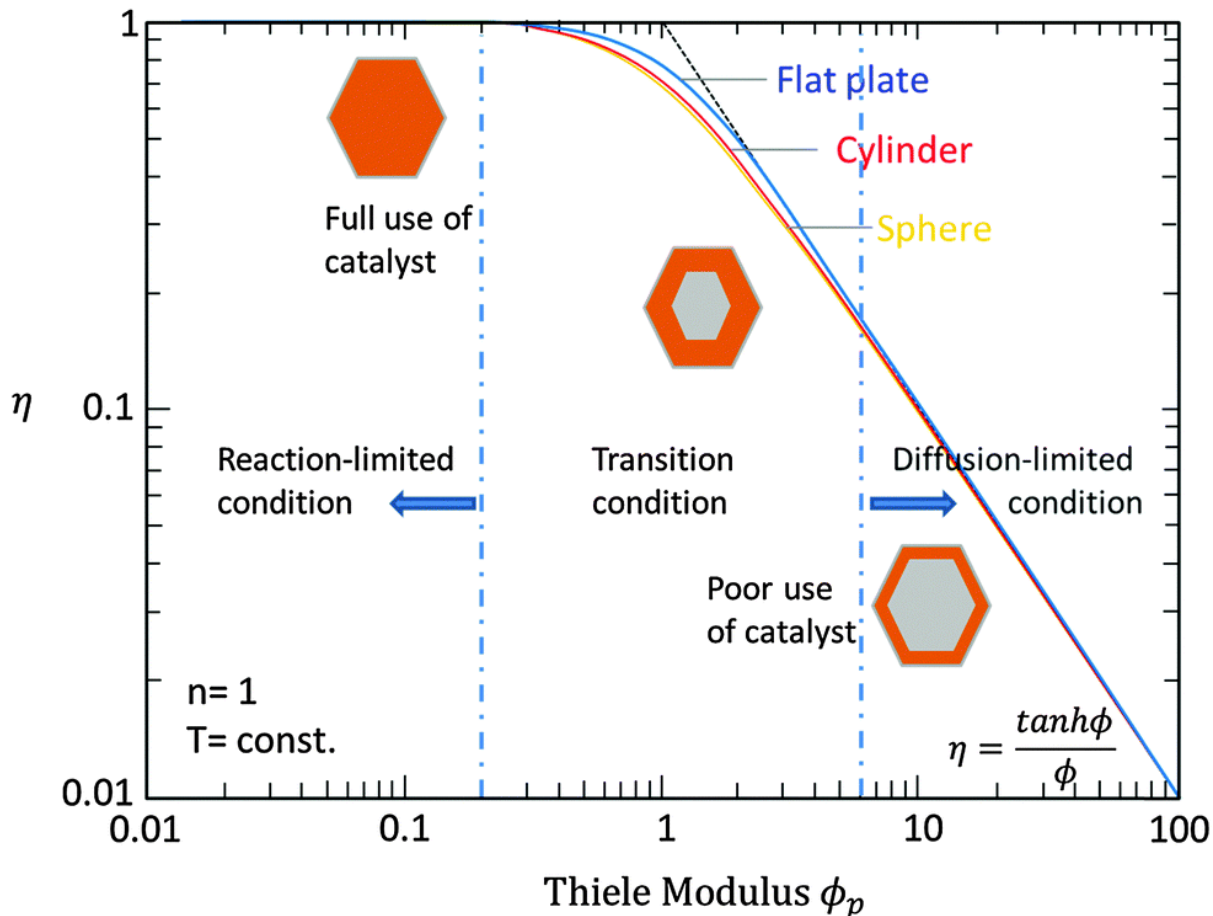
BIO4ENERGY

Eco



2. Hierarchikus pórusrendszerű zeolitok

Def: Legalább két, egymással összekapcsolódó pórusrendszer, ahol a pórusméretek legalább egy nagyságrenddel eltérnek egymástól



η - a katalizátorszemcse hatékonysága függ:
 -reakciósebesség
 -diffúziósebesség
 -szemcse mérete és alakja

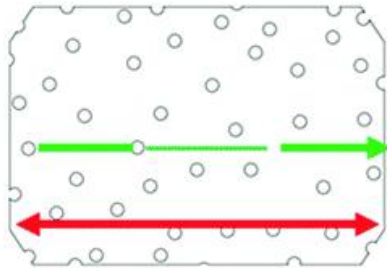
Thiele modulus:

$$\eta = \frac{\tanh \phi}{\phi}$$

$$\phi = L \left[\frac{k c^{n-1}}{D_{eff}} \right]^{1/2}$$

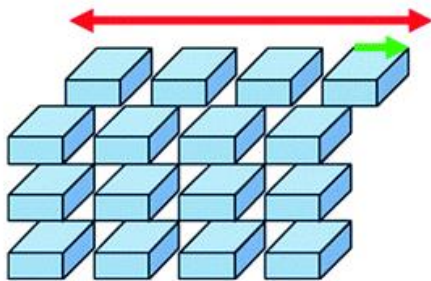
L diffúziós úthossz
 D diff áll.
 k sebességi állandó
 c konc.
 n reakció rendűség

Megoldások az anyagtranszport sebességének növelésére:

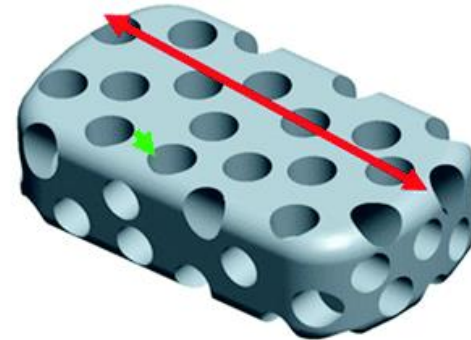


Intracrystalline mesopores

Híg savas, vagy lúgos kioldás

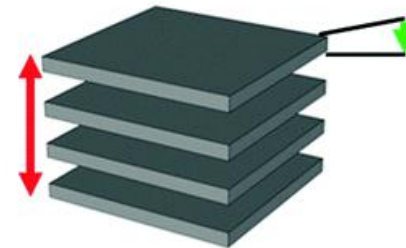


Nanosized crystals



Intracrystalline macropores

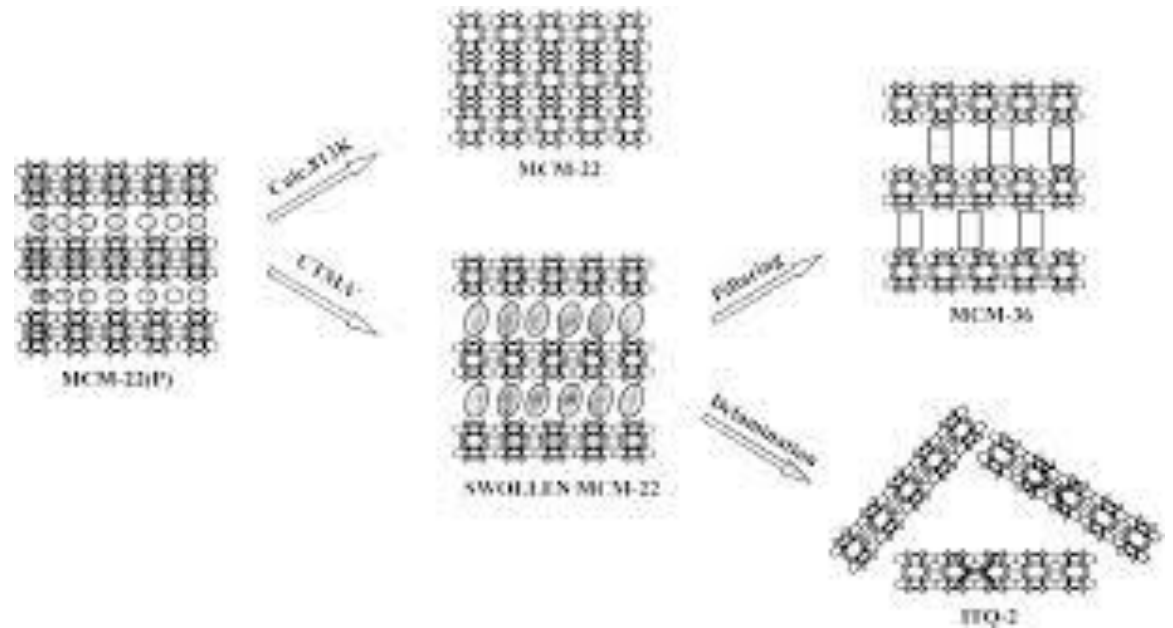
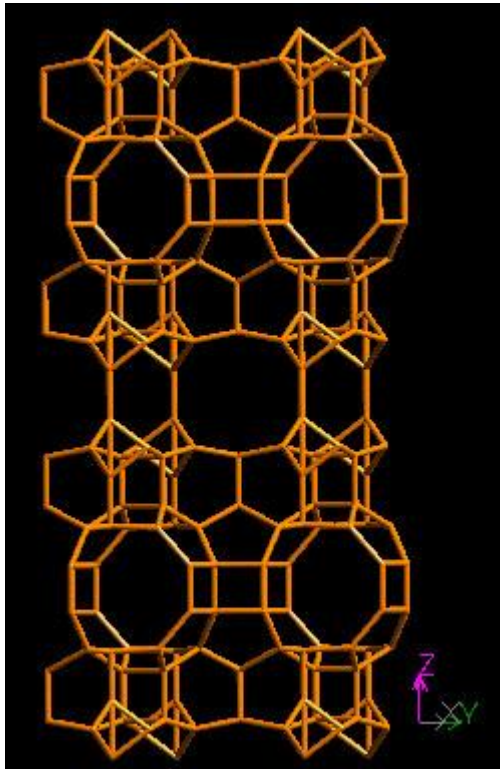
Szintézis széntempláttal



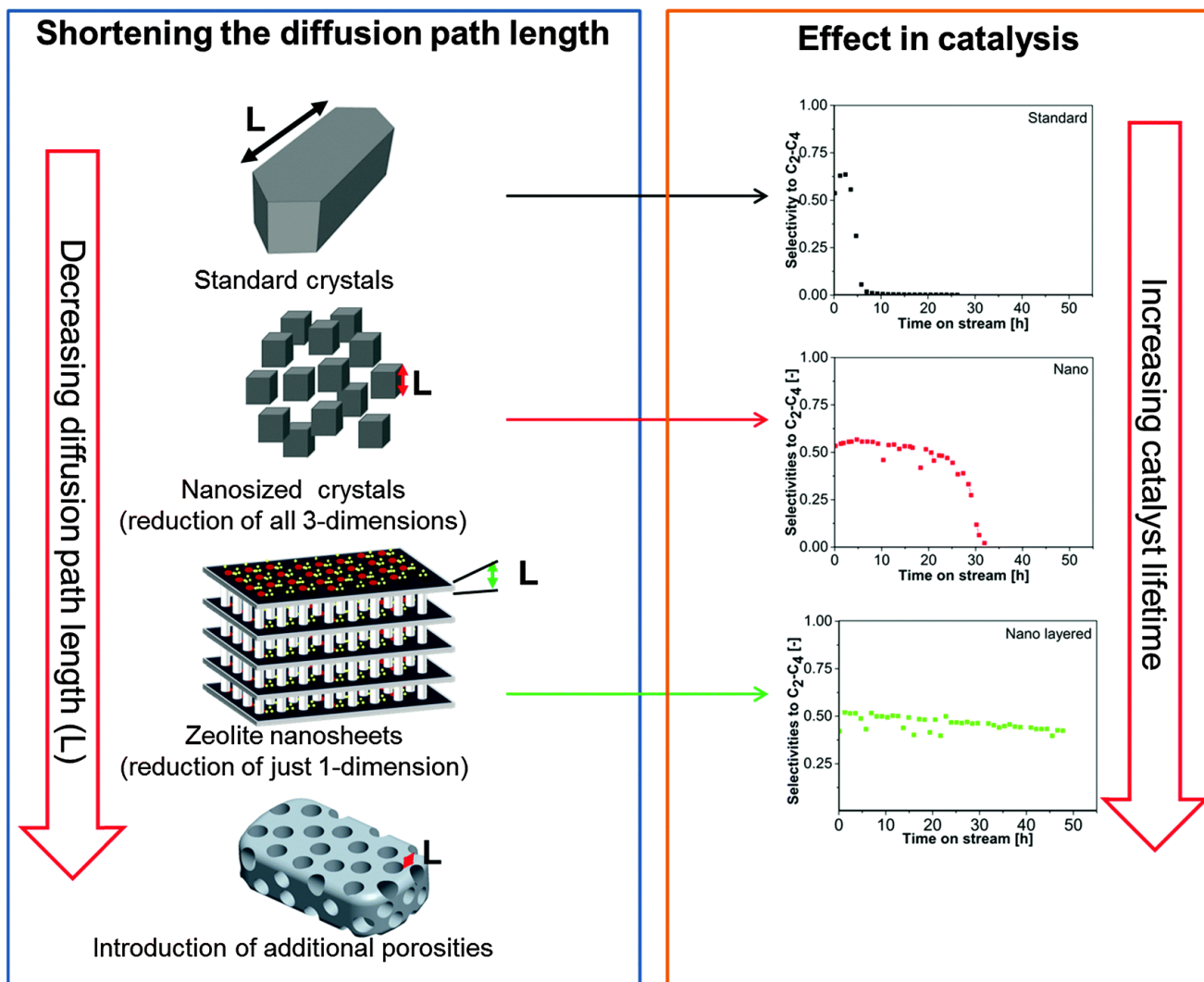
Nanosheets of Zeolites

MCM-22 delaminálás → ITQ-2

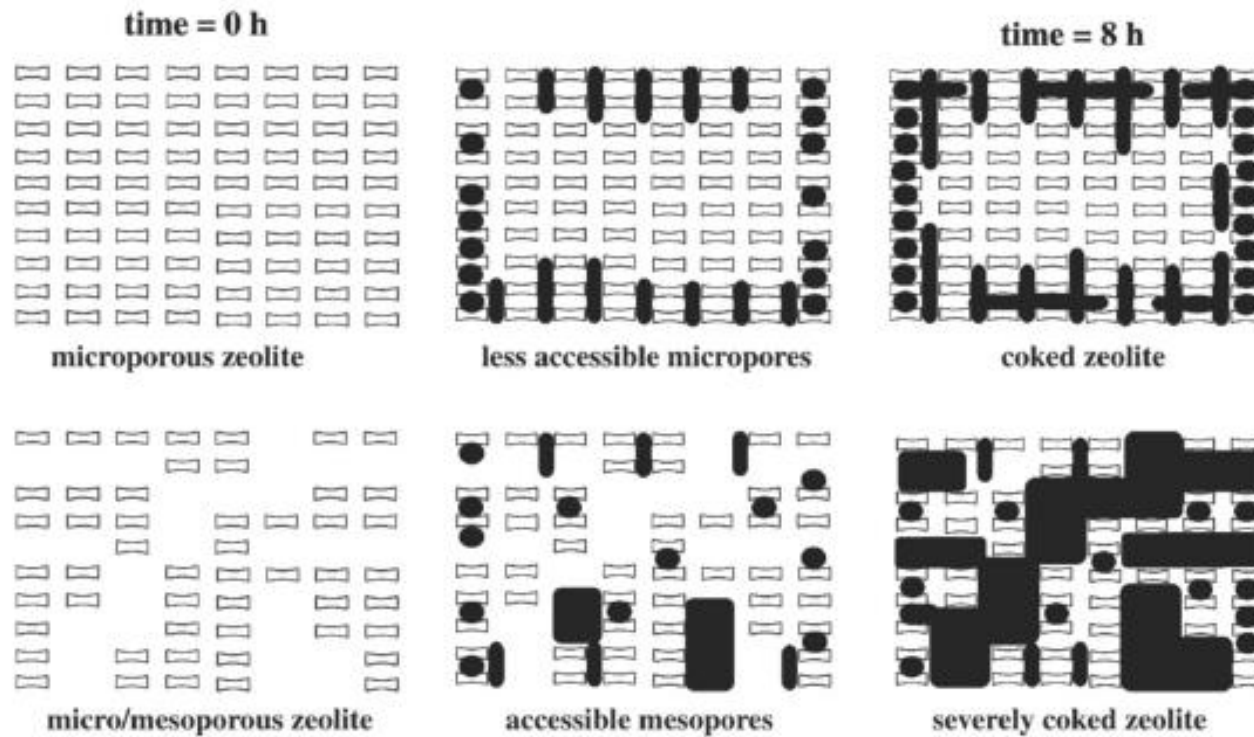
Zeolitok delamellálása MCM-22 (MWW) → ITQ-2



Methanol to gasoline, MTG reakció



- Hierarchikus pórusrendszer- koks képződés ellenére kevésbé fárad a katalizátor
- Megváltozott savasság



Felhasznált irodalom:

J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus, I. Kiricsi, Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials, DecaGen Ltd. 1998

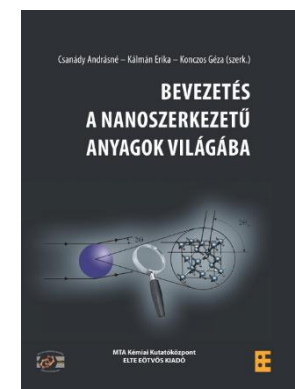
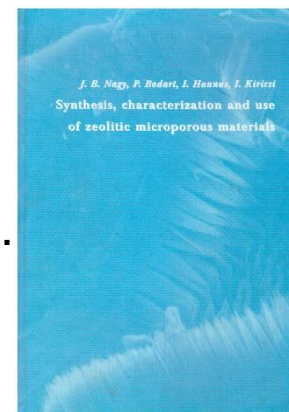
Hannus István: Zeolitok és zeolitszerű mezopórusos anyagok, Magyar Tudomány, 2012, 05.08.

<http://www.matud.iif.hu/2012/05/08.htm>

Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza (szerk.), Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába, MTA Kémiai Kutatóközpont, ELTE Eötvös Kiadó, 2009, 62. old, 228. old.

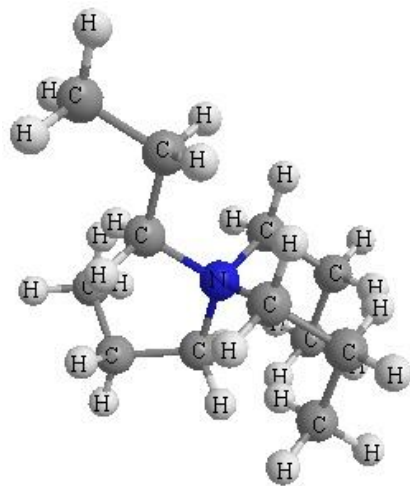
J. Prech, P. Pizarro, D. P. Serrano and J. Cejka
From 3D to 2D zeolite catalytic materials, Chem. Soc. Rev., 2018, 47, 8263.

M. Hartmann, A. Gonche Machoke, W. Schwieger
Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites
Chem. Soc. Rev., 2016, 45, 3313.



3. Mezopórusos szilikátok

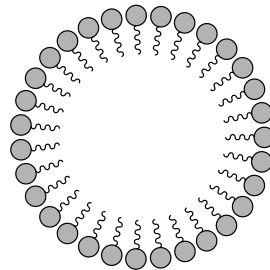
Szintézis stratégiák a nanopórusos anyagok előállítására



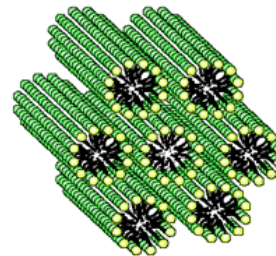
TPAOH

(Tertrapropil ammónium-hidroxid)
-zeolit szintézis

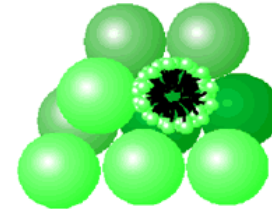
Micella
Önszerveződő szerk.



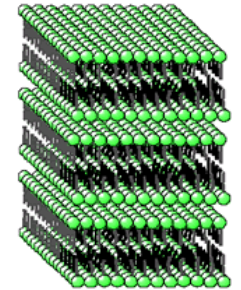
Rúdmicella
hexagonális szimm.



Gömbmicella,
kübös szimm.

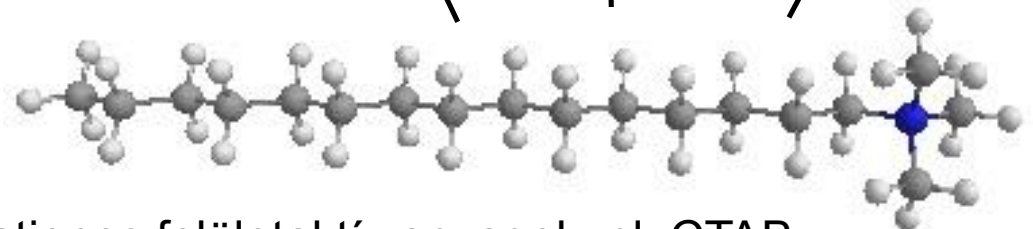


Réteges
szerkezet



CMC2

CMC1



Kationos felületaktív anyagok: pl. CTAB
(Hexadecil-trimetil ammónium-bromid)
-amfil molekula, hidrofób szénlánc-hidrofil fejcsoport

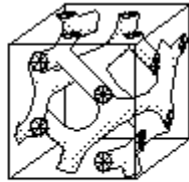
Mezopórusos szilikátok főbb típusai

M41S család

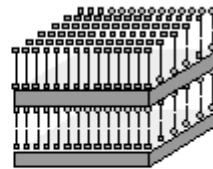
Pórus méret: 2-5 nm



MCM-41



MCM-48



MCM-50

Templát: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
S⁺I⁻

Szintézis módszerek: hidrotermális,
 vagy szól-gél eljárás
 Si forrás: Tetraetil-ortoszilikát
 (TEOS)

SBA család

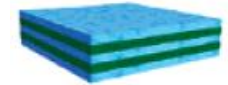
Pórus méret: 5-10 nm

Templát:
 Triblock
 kopolimerek
 Pluronic P123
 (BASF)

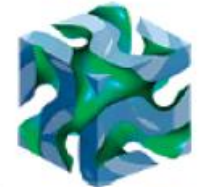
$\text{PEO}_{70}\text{-PPO}_{20}\text{-PEO}_{70}$

SBA-15

S⁰H⁺X⁻I⁻



La



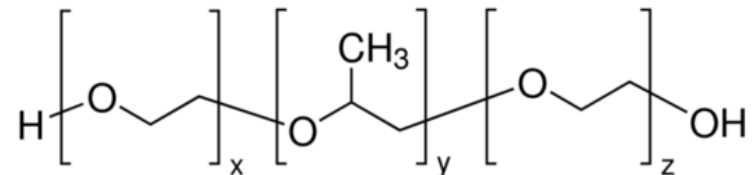
Ia $\bar{3}$ d



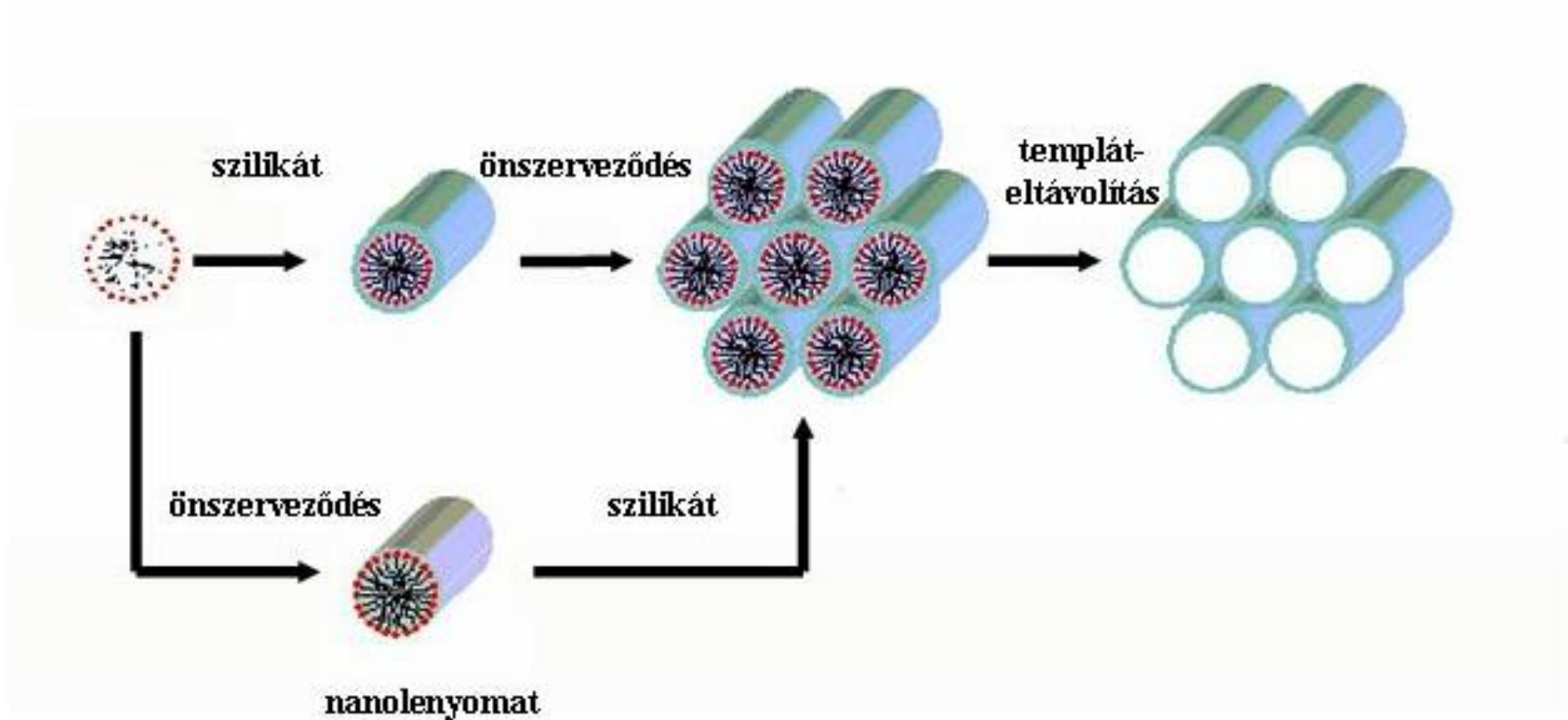
p6m



Im $\bar{3}$ m

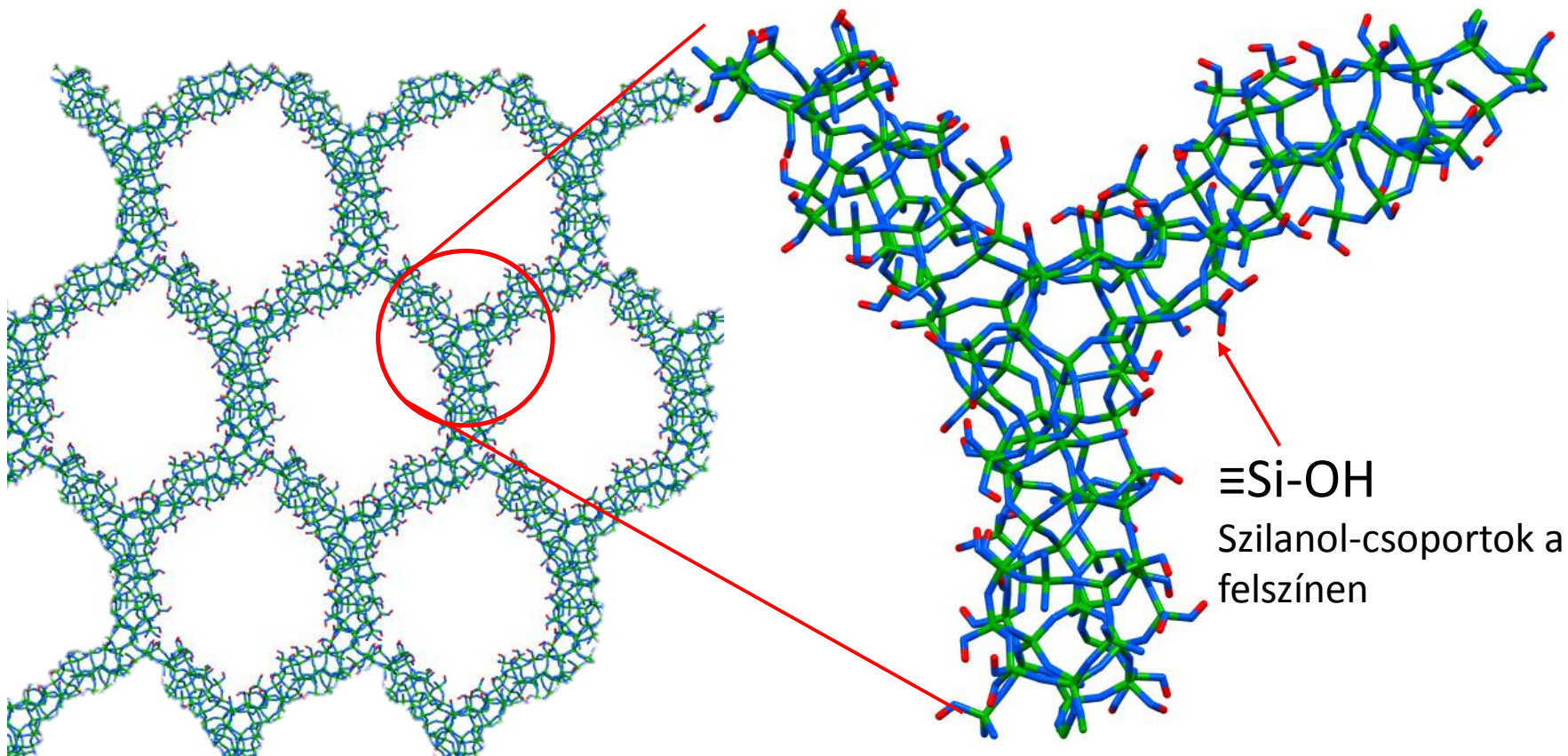


Mezopórusos szilikátok képződési mechanizmusa

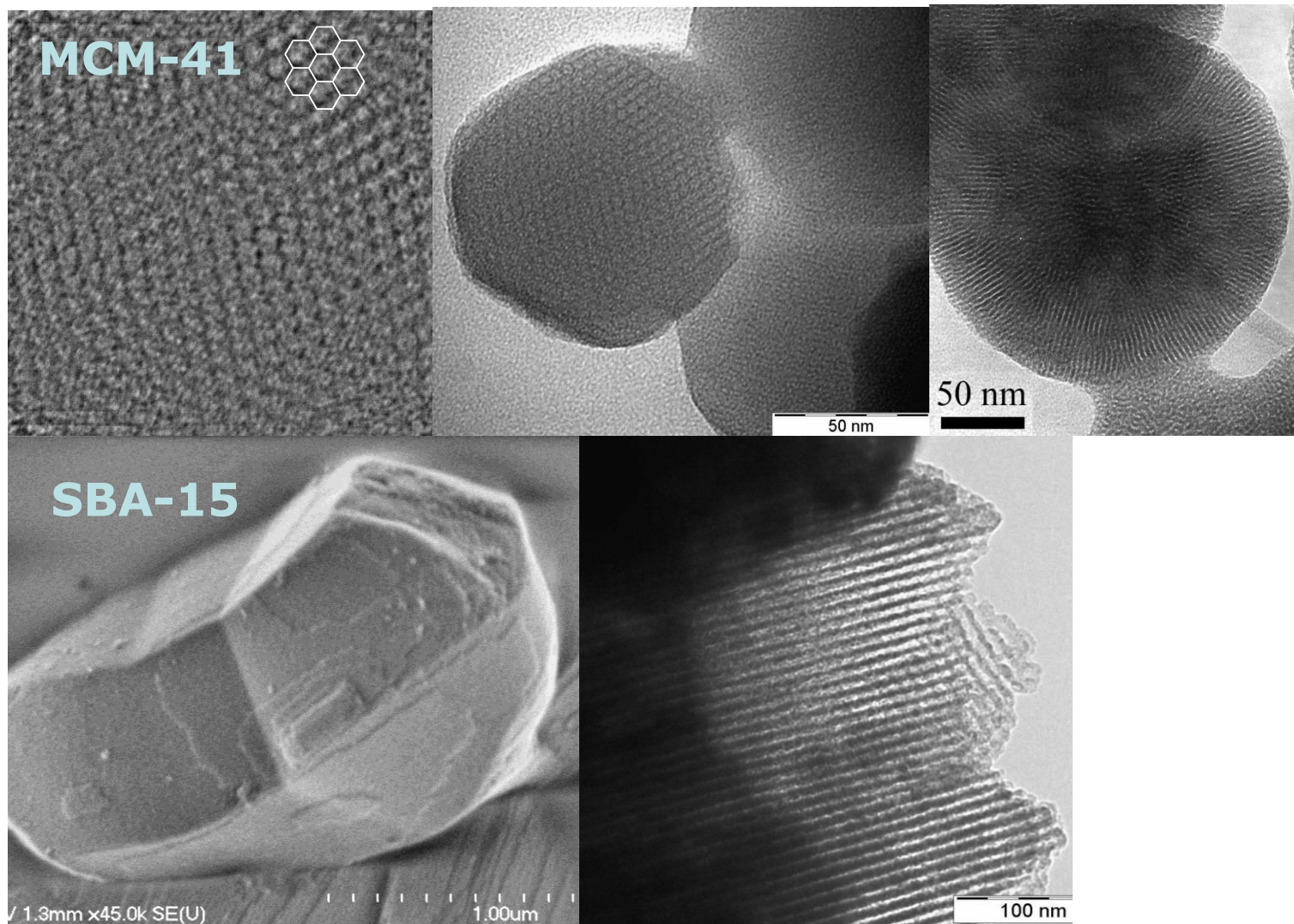


Egységes méretű pórusrendszer

Mezopórusos szilikátok amorf falszerkezete



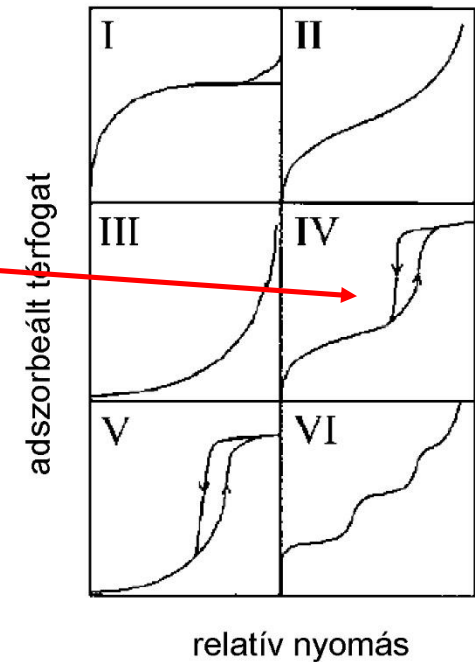
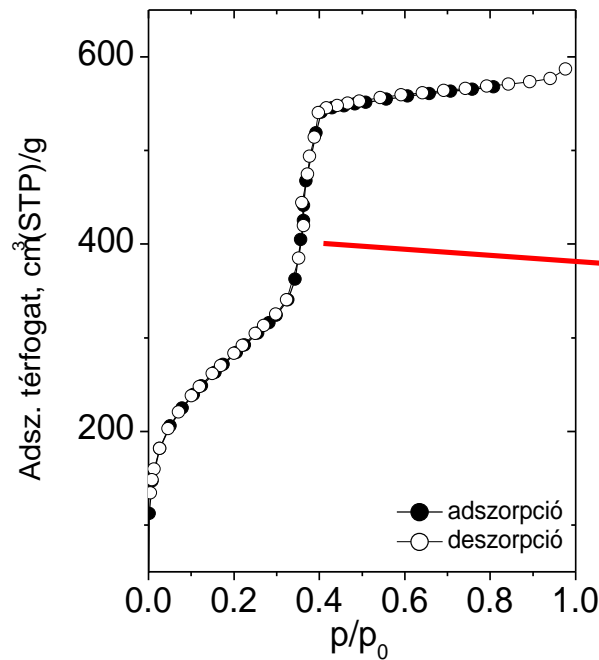
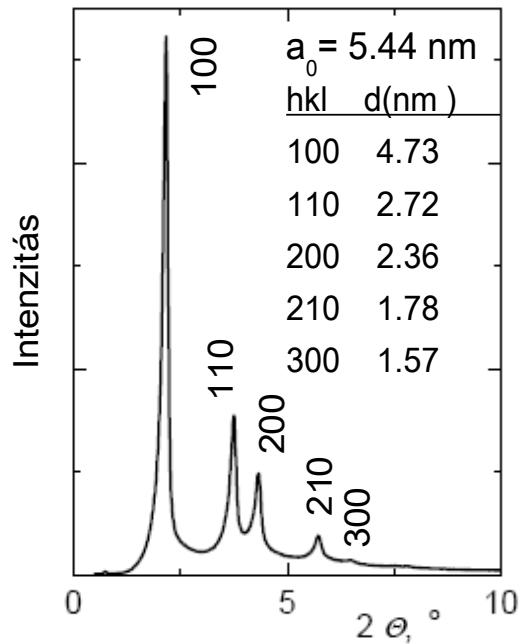
Szerkezet és morfológia



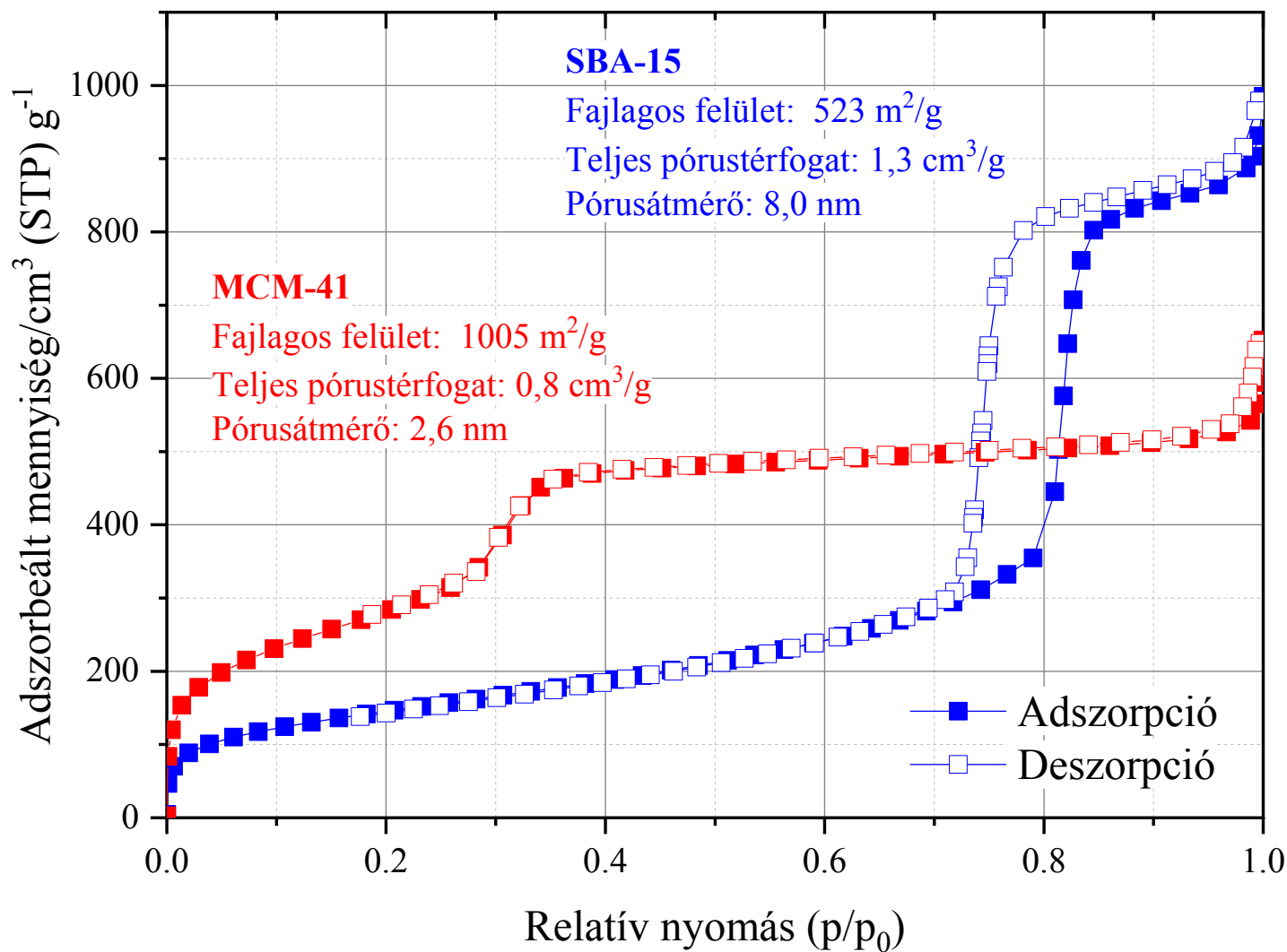
Mezopórusos szilikátok fizikai-kémiai jellemzése

RTG pordiffrakció, nitrogén adszorpció

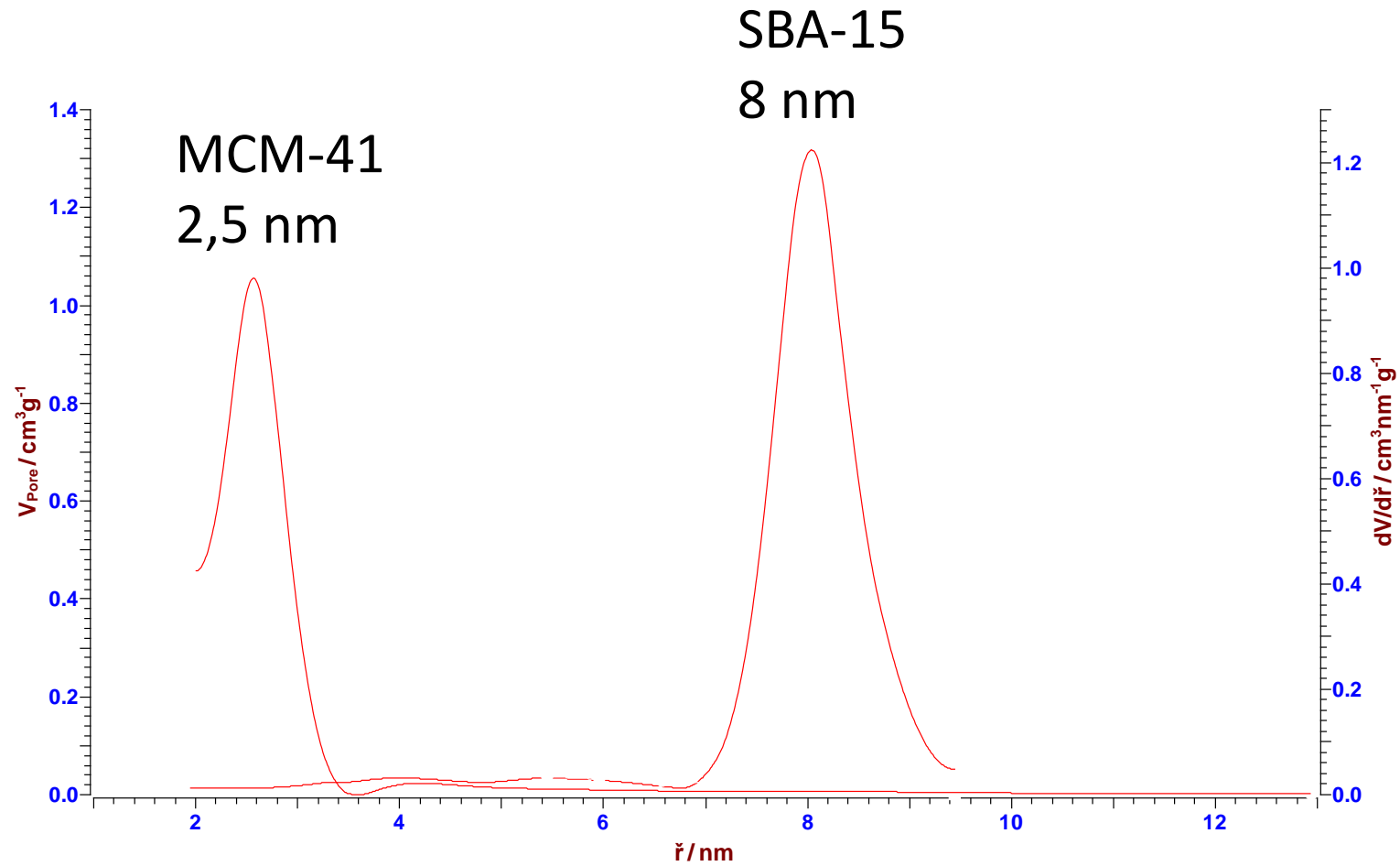
MCM-41 kisszögű röntgen diffraktogramja, és nitrogén adszorpció izotermája



MCM-41 és SBA-15 nitrogén adszorpciós izotermájának összehasonlítása

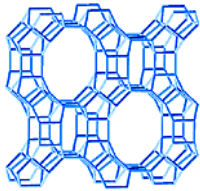


A Baret-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel számolt pórusméret eloszlás

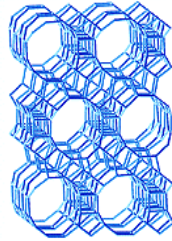


Izomorf szubsztitúció mezopórusos szilikátokban

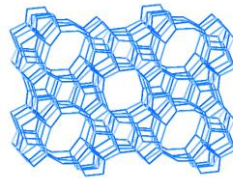
MOR



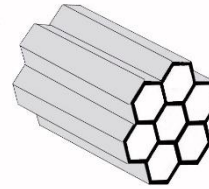
BEA



MFI



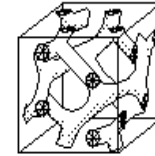
MCM-41



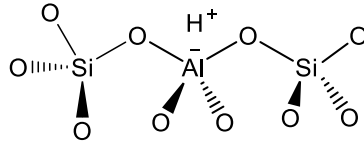
SBA-15



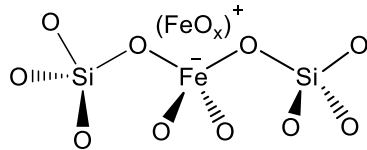
MCM-48



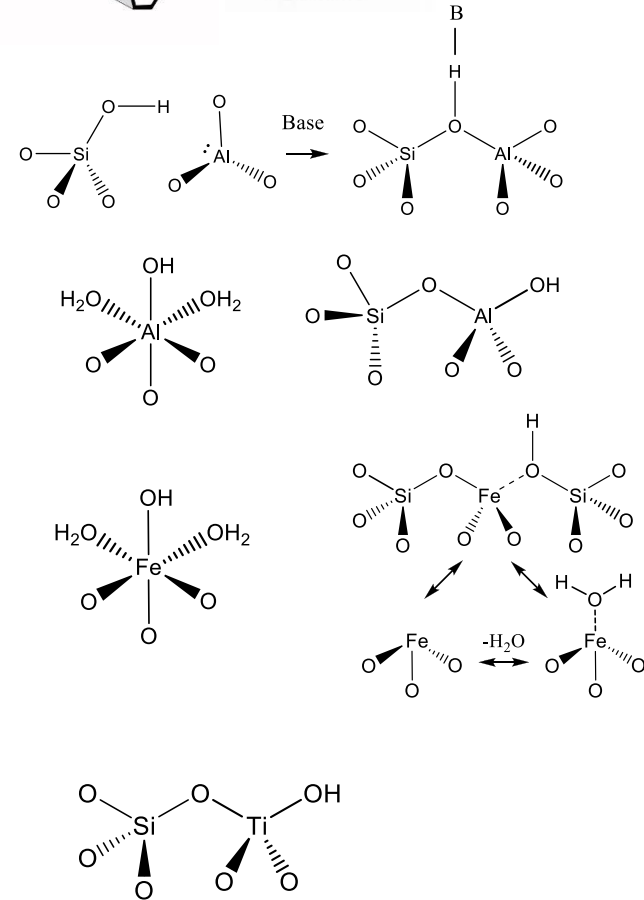
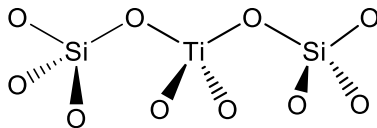
Al³⁺



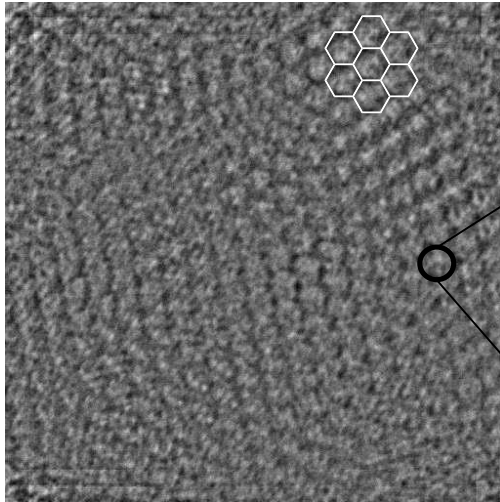
Fe³⁺



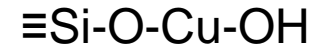
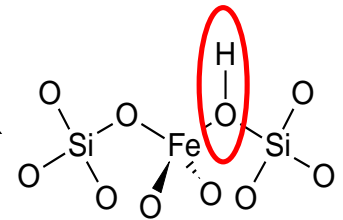
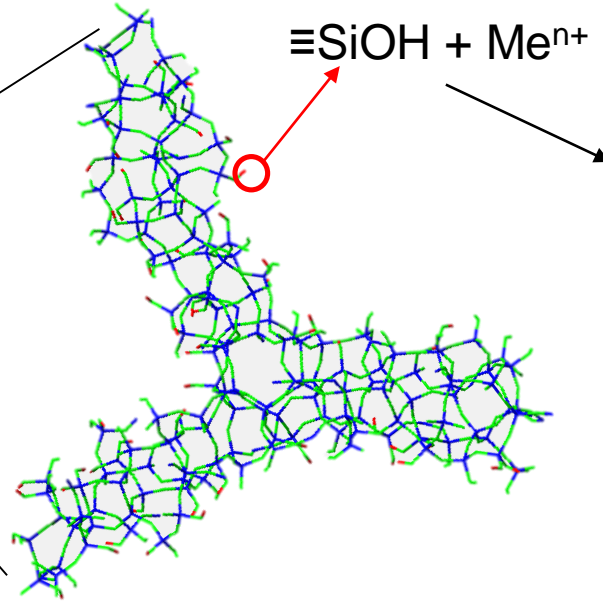
Ti⁴⁺



Katalizátor készítés



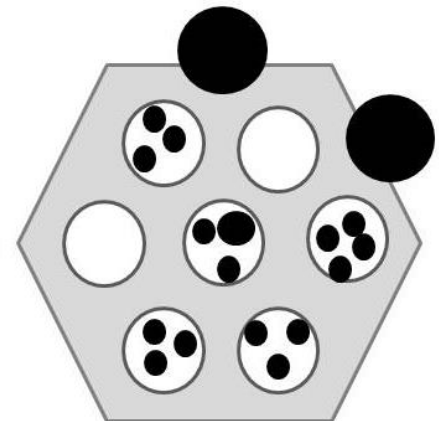
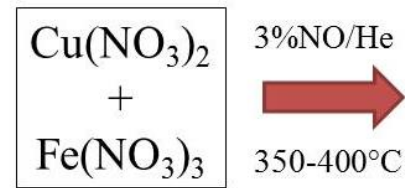
MCM-41/SBA-15



Impregnálási eljárások:

Nedves impr.

Impr. kezdődő nedvesedésig

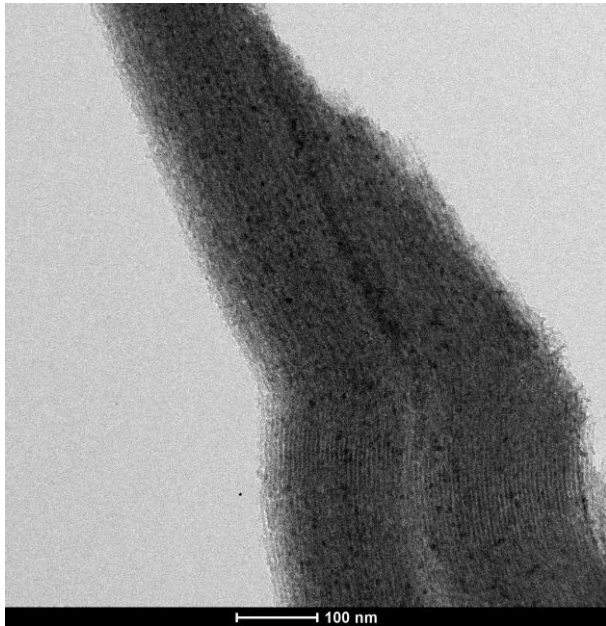


Katalizátor készítés - a hőkezelés hatása

CuFe/SBA-15

Hőkezelés: 400°C

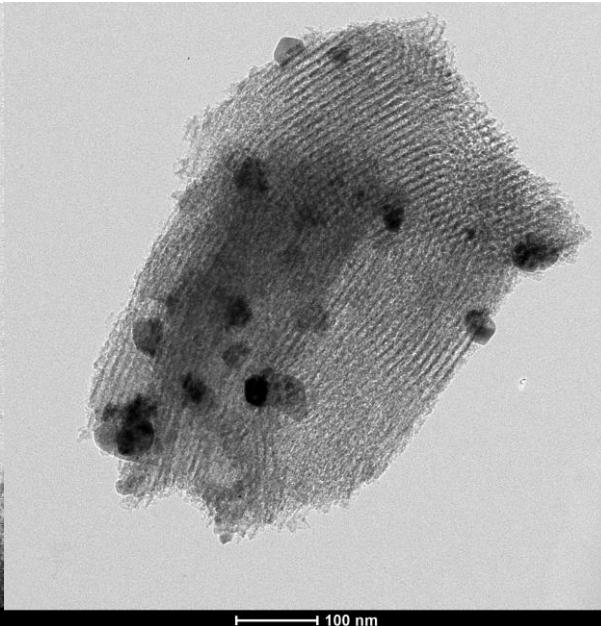
levegő



Cu/SBA-15

Hőkezelés: 350°C

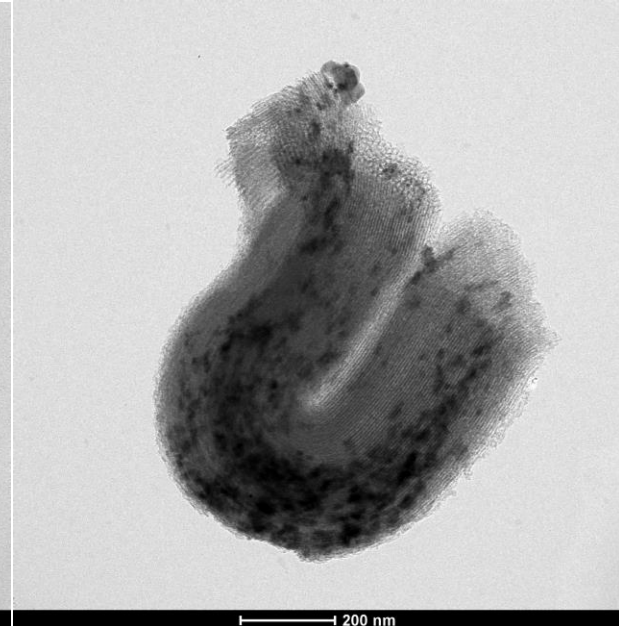
levegő



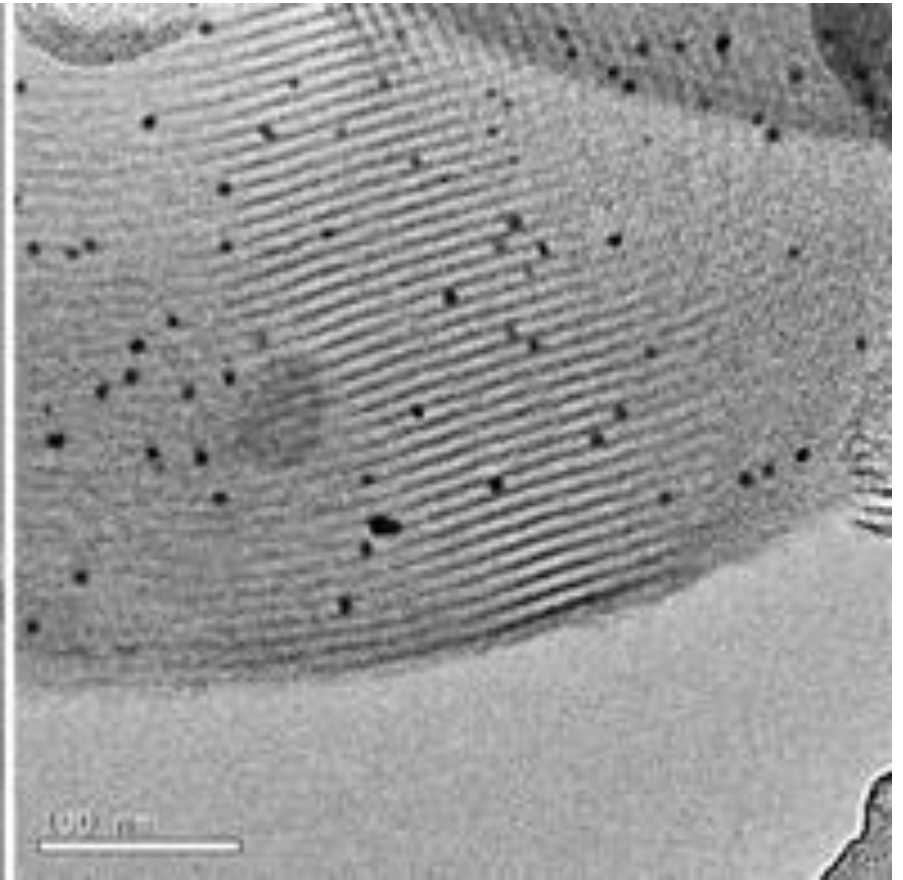
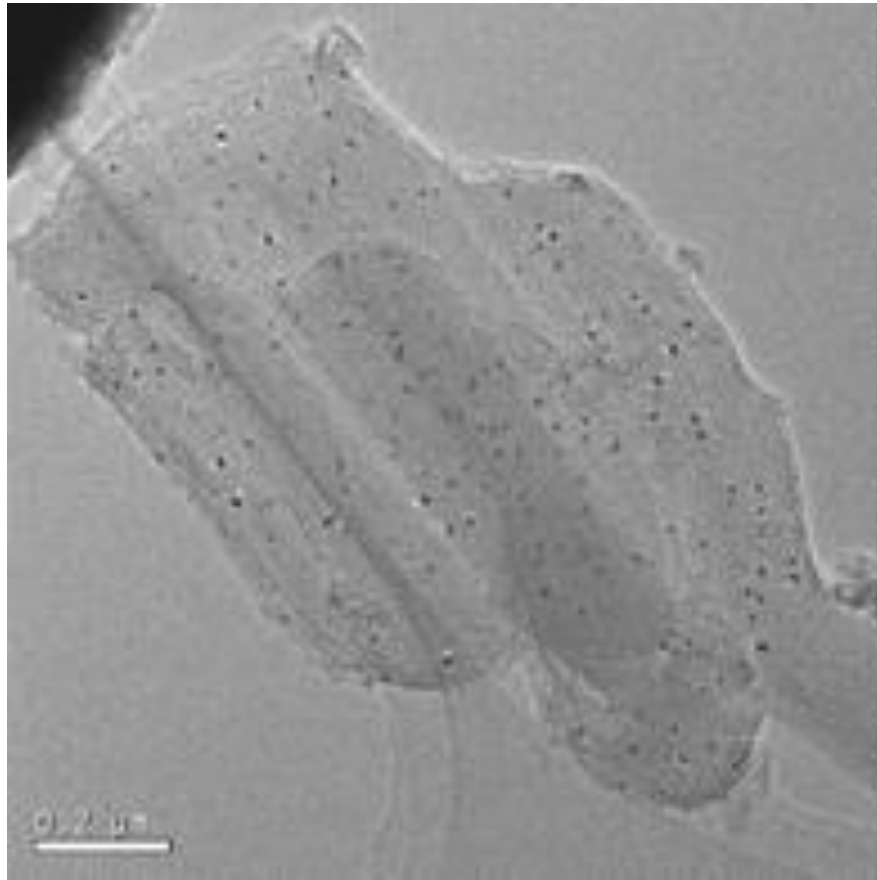
Cu/SBA-15

Hőkezelés: 350°C

NO/He



Pt nanorészecskék SBA-15-ben

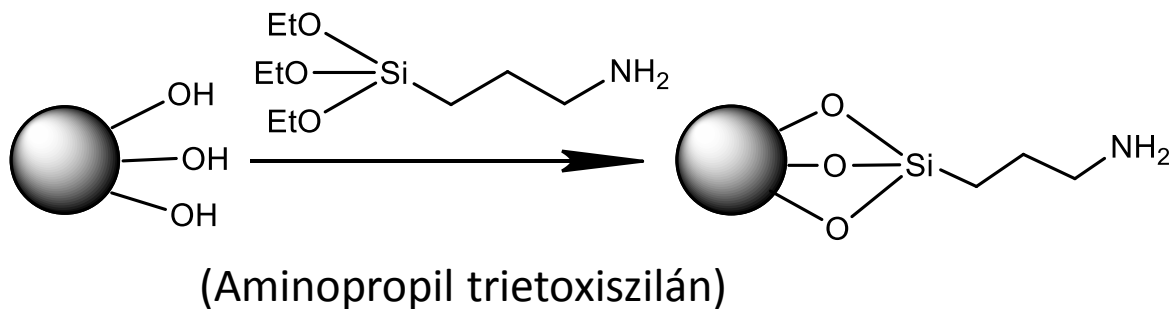


Mezopórusos szilikátok katalitikus alkalmazása

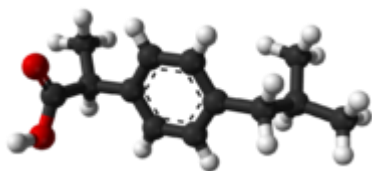
- Nincs ipari megvalósítás
- Sokféle funkciós csoport kialakítható
- Savkatalizált reakciók (Al-, Fe-, B-MCM-41/SBA-15): Alkilálás, acilezés, észterezés, oligomerizáció
- Redox funkciók (Ti, V, Fe, Cr, Mn): Alkánok, cikloalkánok szelektív epoxidálása, szulfidok szelektív oxidációja, ciklohexán oxidációja (cikloheanol+ciklohexanon), illékony szerves vegyületek oxidációja
- Hidrogénezési reakciók (Pt, Pd, Ru, Rh, Fe, Co, Ni, Cu/MCM-41,SBA-15)

Gyógyszer hordozó rendszerek

Funkcionalizálás szilánokkal – amino csoportok



Ibuprofen

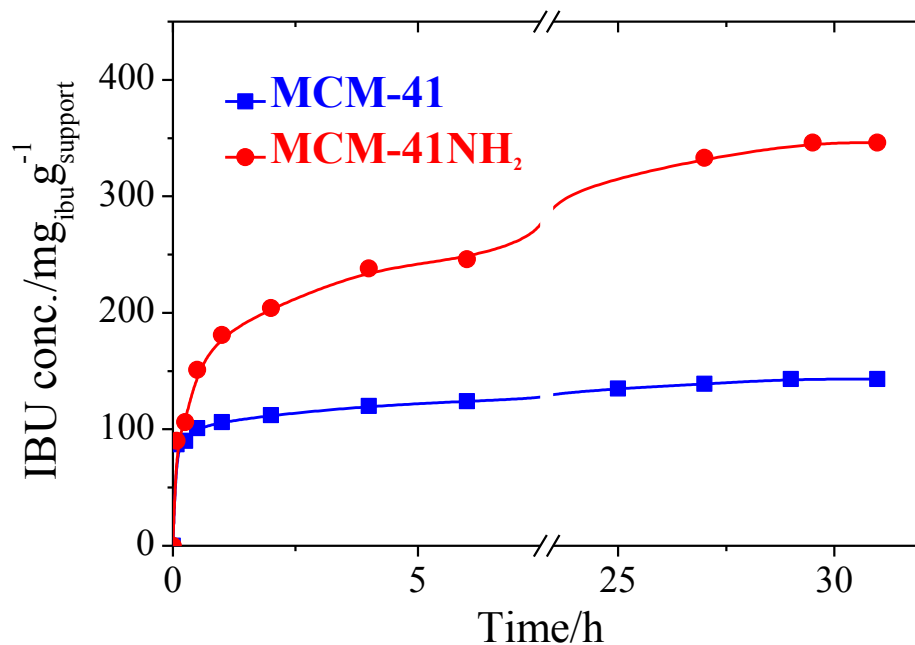
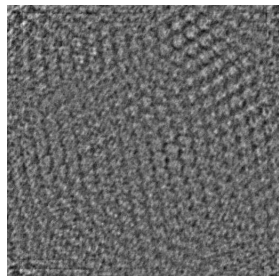


+

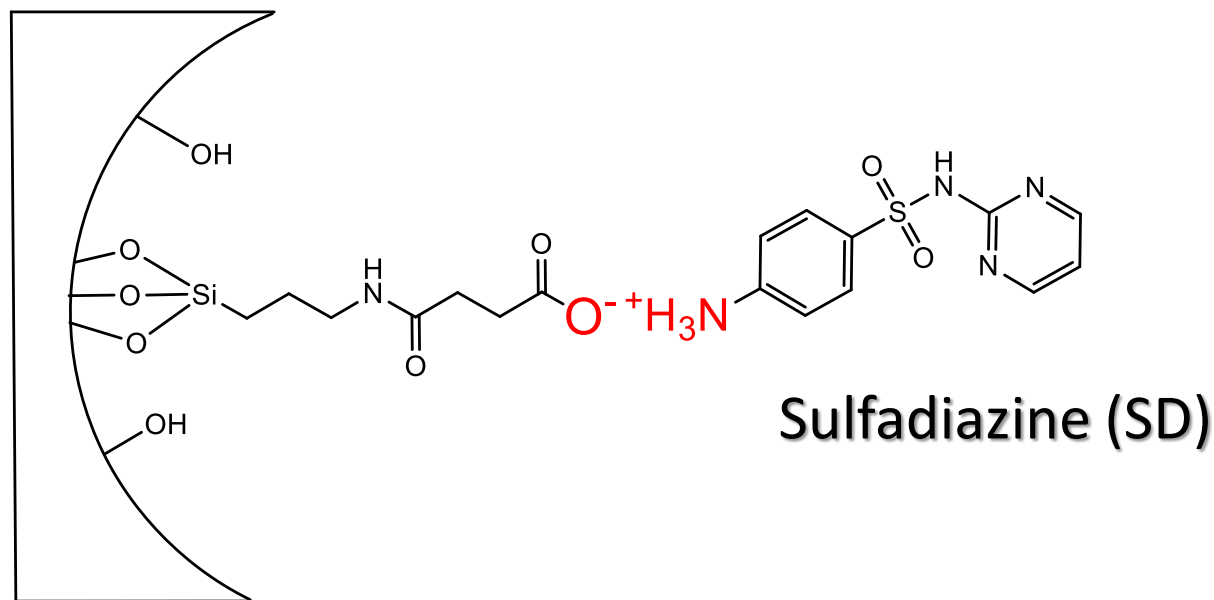
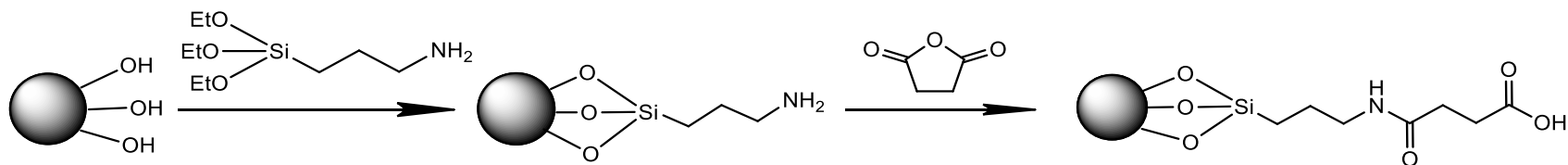


MCM-41

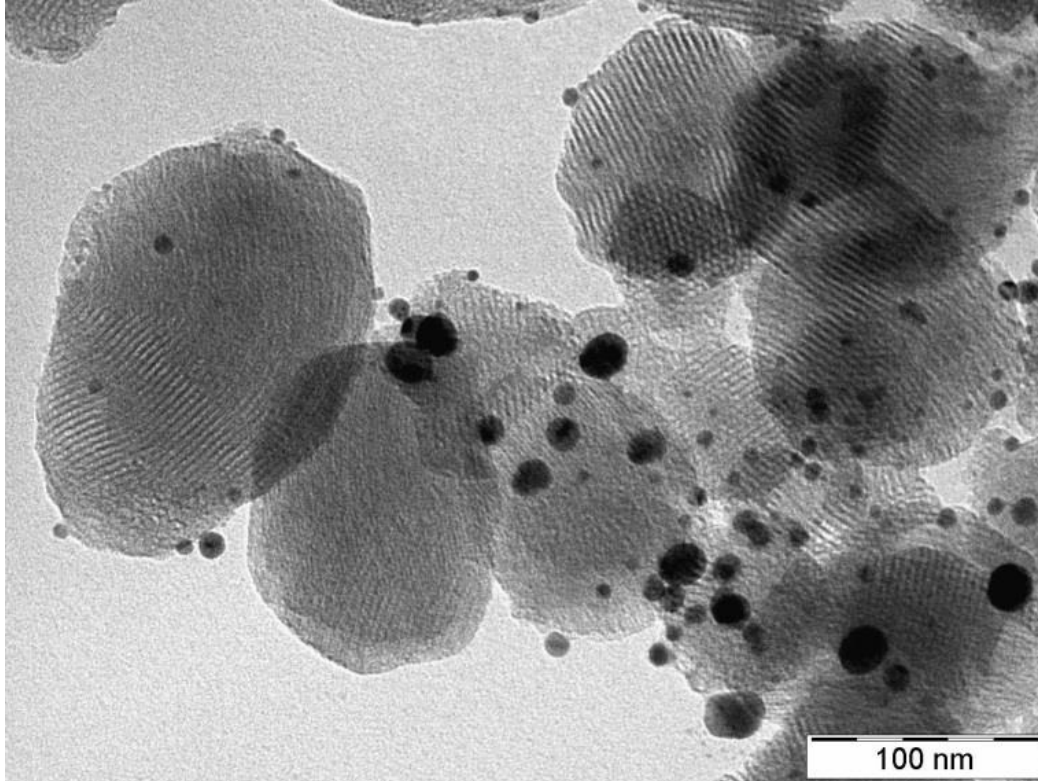
MCM-41/NH₂



Funkcionalizálás szilánokkal – karboxil csoportok



Módosítás Ag^0 és mágneses nanorészecskékkel



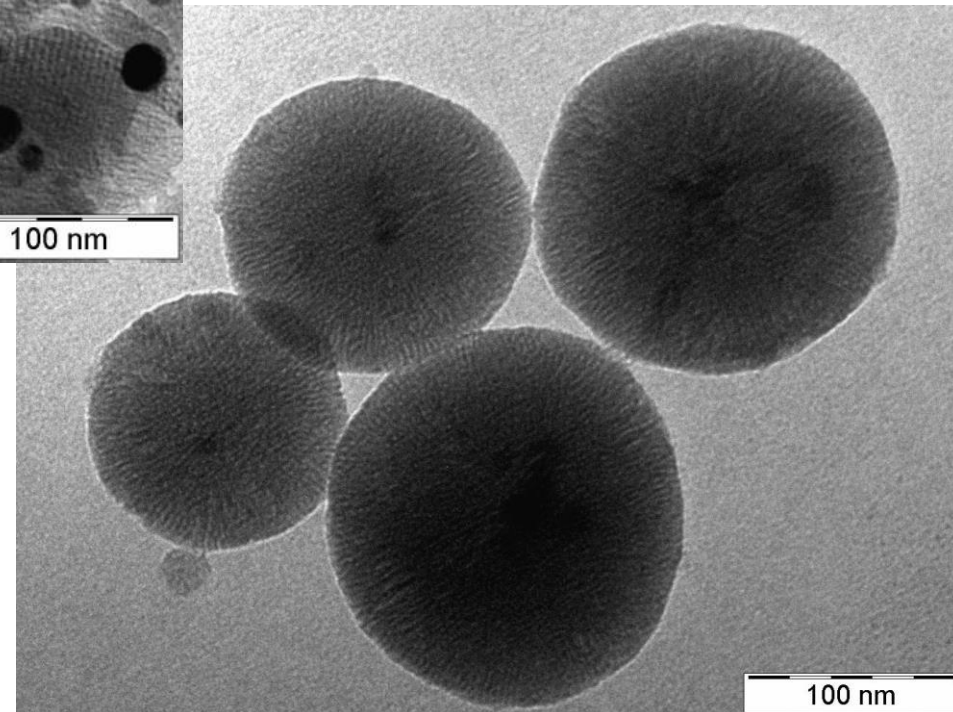
Templát ioncsere- AgNO_3

$\text{Ag-MCM-41} + \text{SD} \rightarrow \text{AgSD/MCM-41}$

Antibakteriális hatás

Égési sérülések kezelése

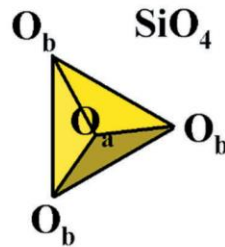
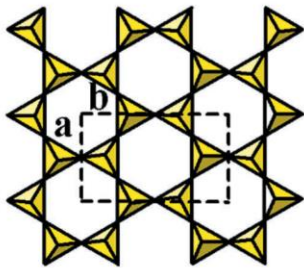
Közvetlen szintézis – Fe_3O_4



4. Pórusos szerkezetek kialakítása agyagásványokból

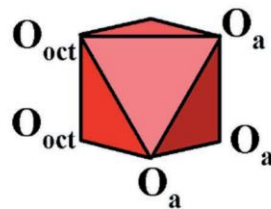
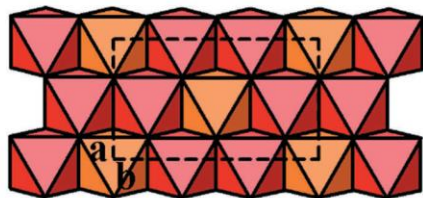
- Rétegszilikátok, filloszilikátok: tetraédes és oktaédes rétegek váltakozása
- Folyamatos tetraédes réteg $[\text{MO}_4]^{4-}$, ahol $M = \text{Si}^{4+}$ (Al^{3+} , Fe^{3+})
- Kétdimenziós mintázat, hexagonális szimmetriával, a tetraéderek a csúcsokon kapcsolódnak

Tetrahedral sheet of phyllosilicates

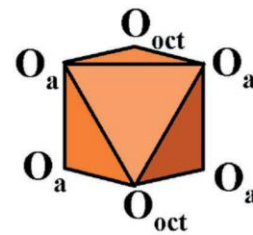


- Oktaédes réteg: élekkel kapcsolódnak, AlOOH
- Központi atom: Al^{3+} , (Fe^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+})

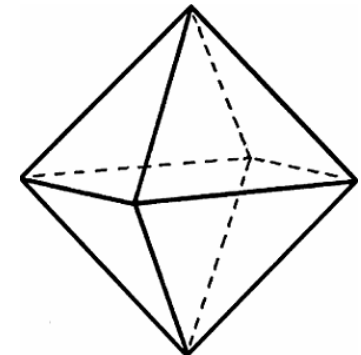
Octahedral sheet of phyllosilicates



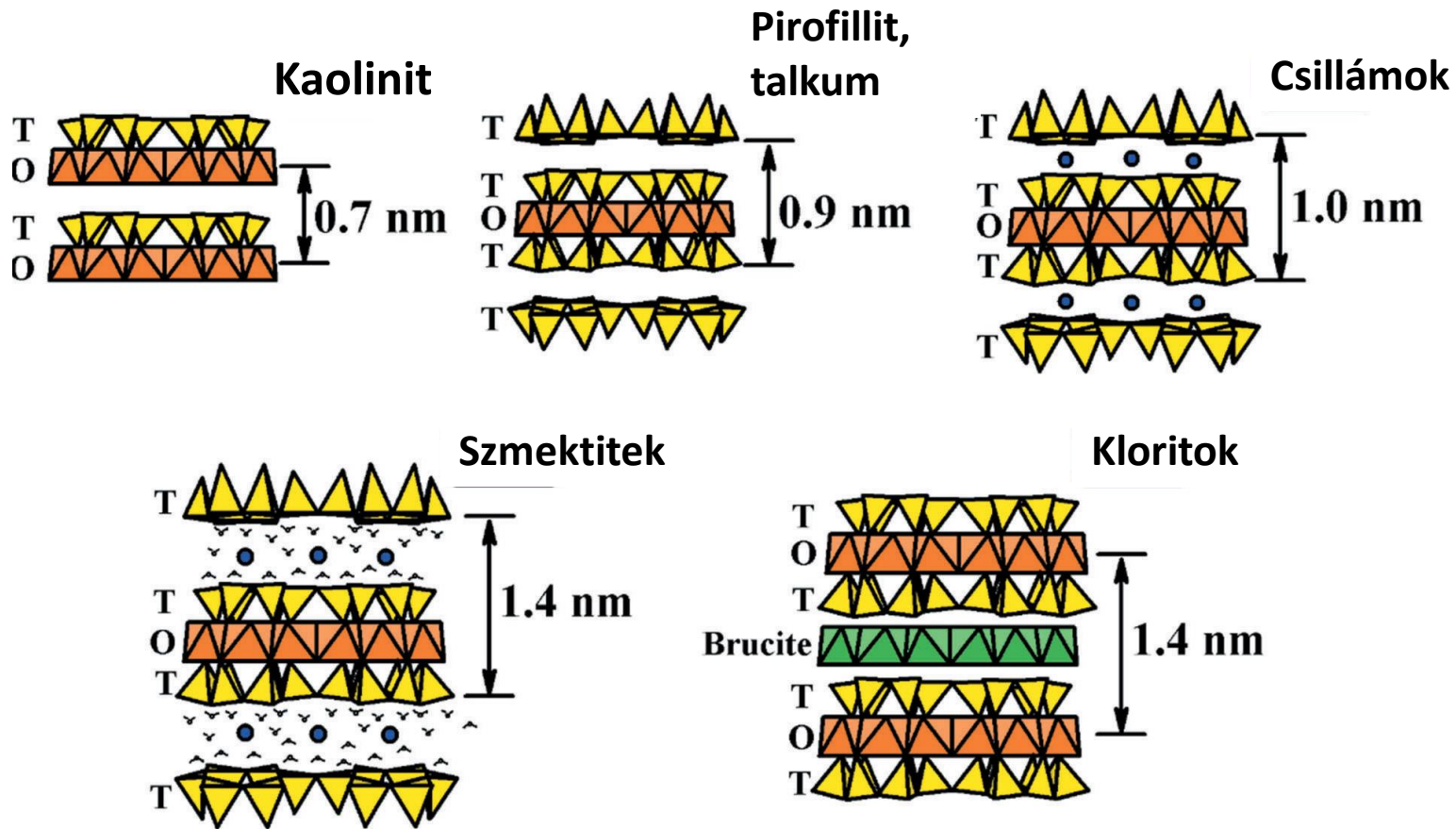
cis-octahedron



trans-octahedron

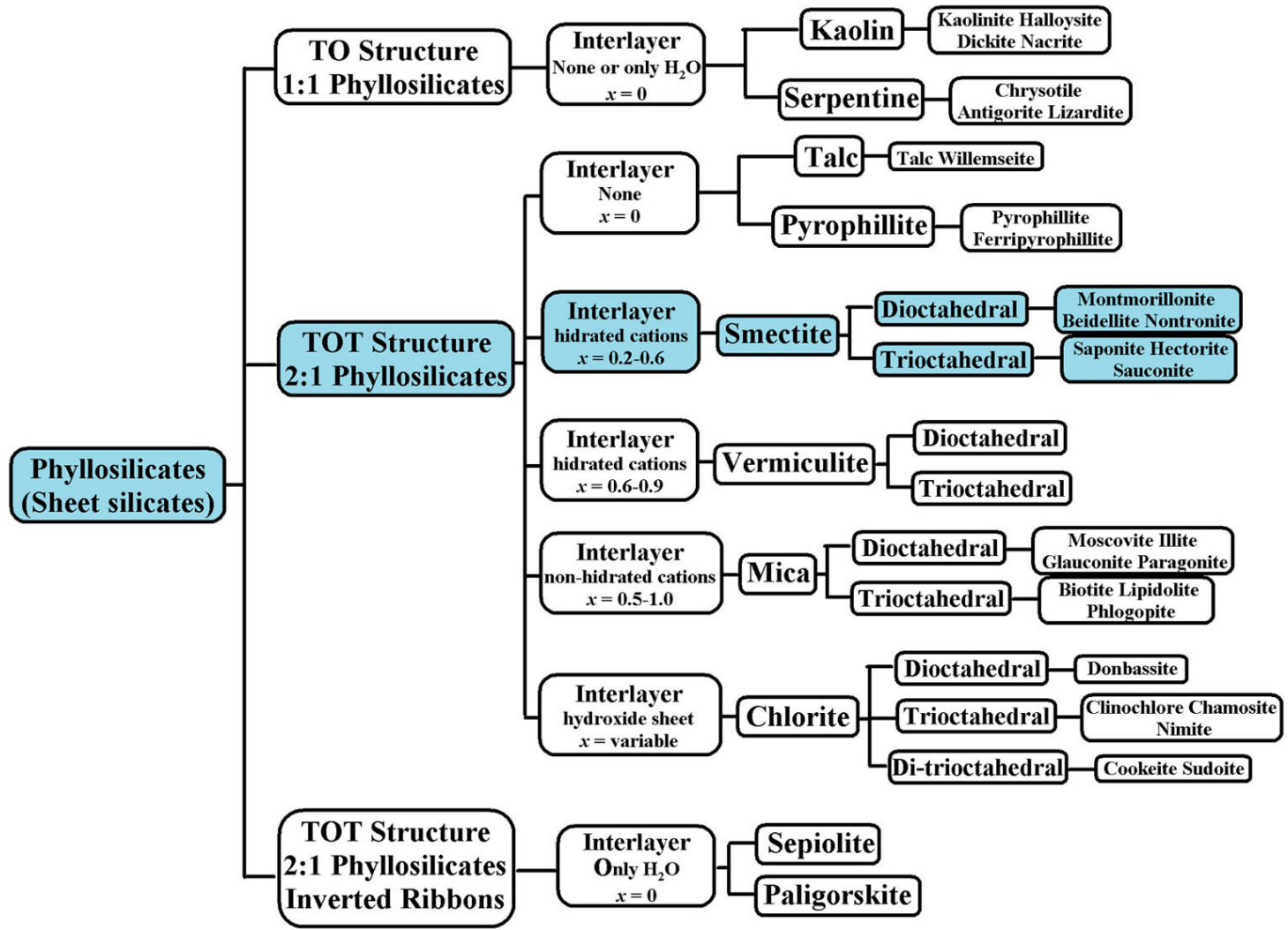


Agyagásványok szerkezete



TOT, 2:1 agyagásványok: Szmeztitek (montmorillonit, beidellit, nontronit, szaponit, hectorit – gyengébb kölcsönhatás a rétegek között, könnyebb ioncsere, felhasználás adszorbensként

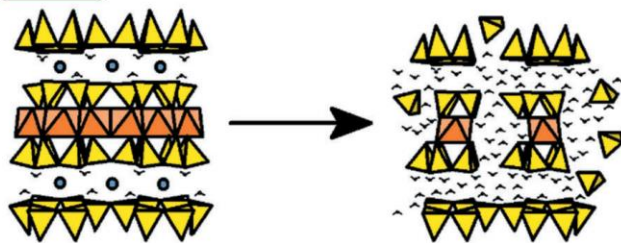
Agyagásványok osztályozása



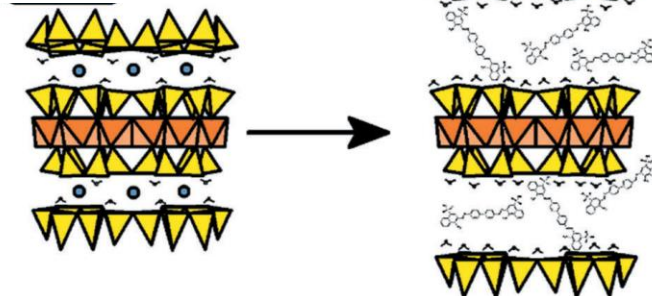
Agyagásványok kémiai módosítása

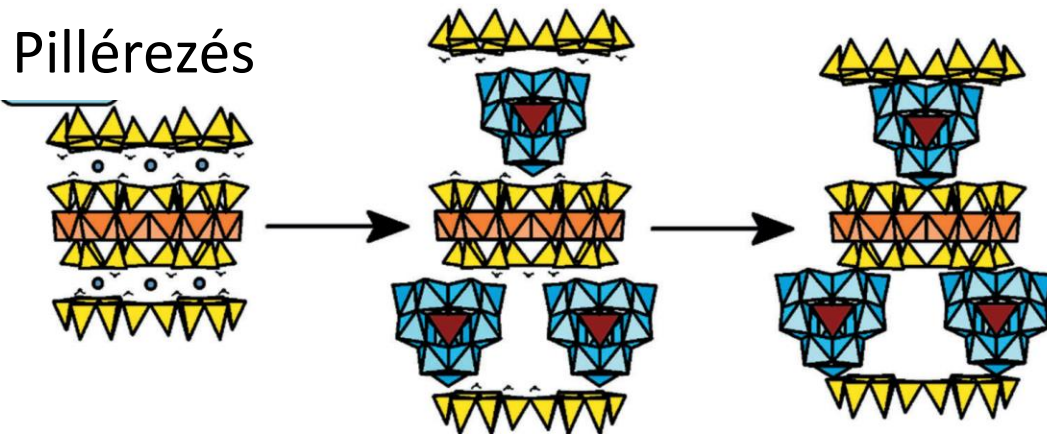
- Savas kezelés (aktivált) – oktaéderes rétegek gyorsabban kioldódnak, mint a tetraéderesek, a kompenzáló kation: H^+
 - Porozitás növelése, savcentrumok kialakítása (Brönsted)
- Szerves vegyületek interkalációja
 - Kationok és vízmolekulák helyettesítése poláros szerves vegyületekkel a rétegeközi térben → duzzadás, organoclays
 - Hidrogén-kötés, ion-dipol kh., koordinációs kötés, sav-bázis reakció, töltésátmenet, van der Waals erők

Savas kezelés



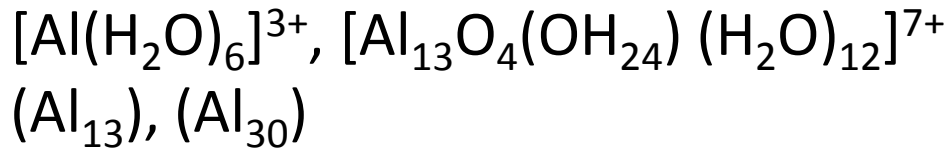
Interkaláció



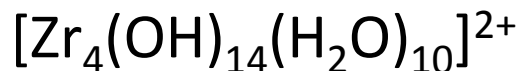


- Na^+ ionok helyettesítése a rétegeközi térben oligomer fém oxi/hidroxi kationokkal. Hőkezelés hatására a polikationok és a szilikát réteg $-\text{OH}$ ionjai kondenzációval reagálnak
- Pillérek kialakulása, megakadályozza a szerkezet összeomlását
- 'Pillared clays', PILC, IUPAC definíció: pillaring is a process by which a layered compound is transformed in a thermally stable micro- and/or mesoporous material with retention of the layer structure.

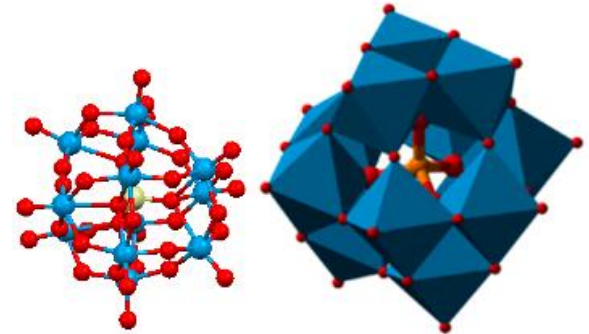
Pillérező poli-oxokationok:



M^{IV}M^{VI}₁₂O₄₀ Keggin ionok

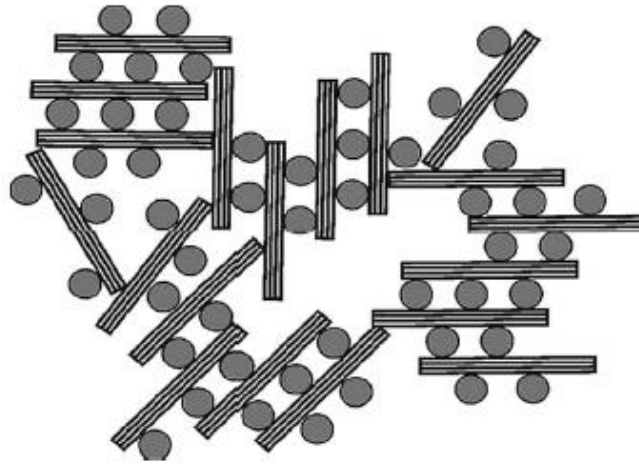


Zr, Cr, Ti, Fe, Al/Ce, Al/Co pillérek...



- $2 [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+} \rightarrow 13 \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (pillér)} + 14 \text{H}^+ + 41 \text{H}_2\text{O}$
- Nagy ioncsere kapacitású agyagok előnyösek: bentonit, montmorillonit, hektorit
- Mikro és mezopórusok alakulnak ki a szerkezetben
- Szilárd savak: Brönsted (kevés, gyenge) és Lewis savcentrumok (több)
- Nagy termikus stabilitás

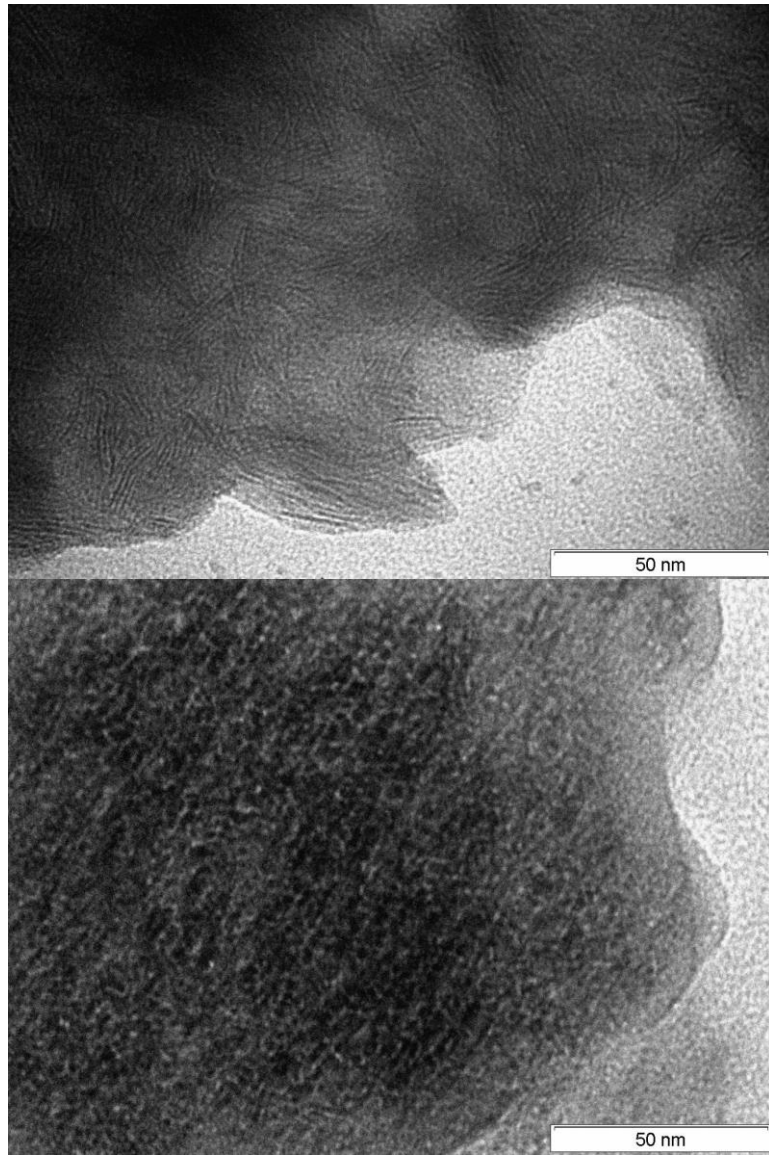
<i>Pillér típusa</i>	<i>Rétegeközi tér (Å)</i>	<i>Fajlagos felület (m² g⁻¹)</i>
Alumínium-oxid	18–19	250–400
Vas-oxid	17–18	~280
Króm-oxid	19–21	350–400
Cirkónium-dioxid	18–22	250–300
Titán-dioxid	18–20; 25–29	300–350
Szilícium-dioxid	12–13; 16–20	40–200; 150–400
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	16–19	350–500
TiO ₂ /SiO ₂	38–40	250–400



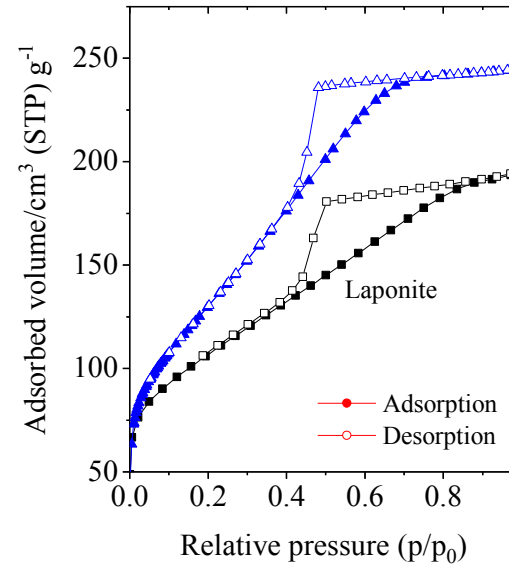
- Szerkezet sokszor nem szabályos: él-lap kapcsolódás
- Módosítás egyéb fémekkel a katalitikus felhasználás érdekében: Pt, Pd, Ru, Cr, Ni, La, Fe, Zn...

Pillérezett agyagásványok felhasználása

- Még nincs ipari méretű alkalmazásuk az előállítás nagy folyadék térfogatigénye miatt → pillérezés tömény oldatokkal
- Adsorbens, ioncserélő, zeolitszerű anyagok
- Szennyvizek tisztítása, nehézfémek eltávolítása
- Katalizátor és katalizátorhordozó (hidratálás, diszproporcionálás, észterezés, alkilálás, izomerizálás, hidrogénezés, stb.)
- AOP Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások: pl. fotokatalízis, foto-Fenton eljárás

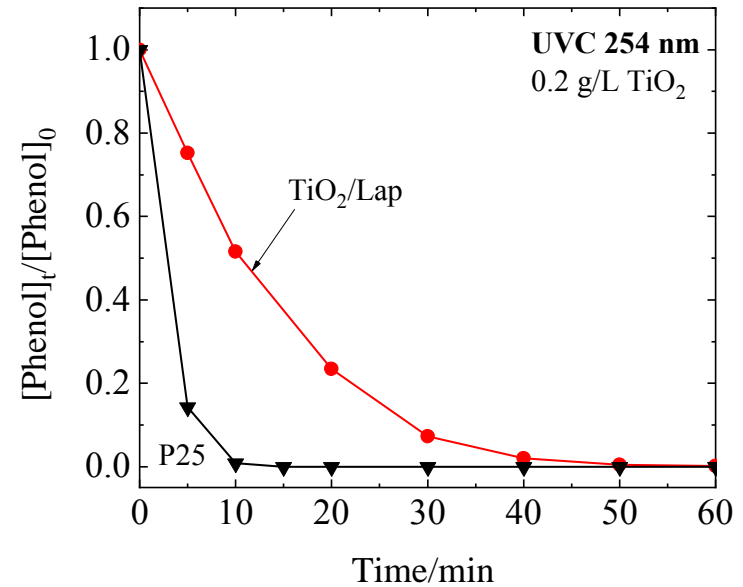


TiO₂ pillérezett Laponit



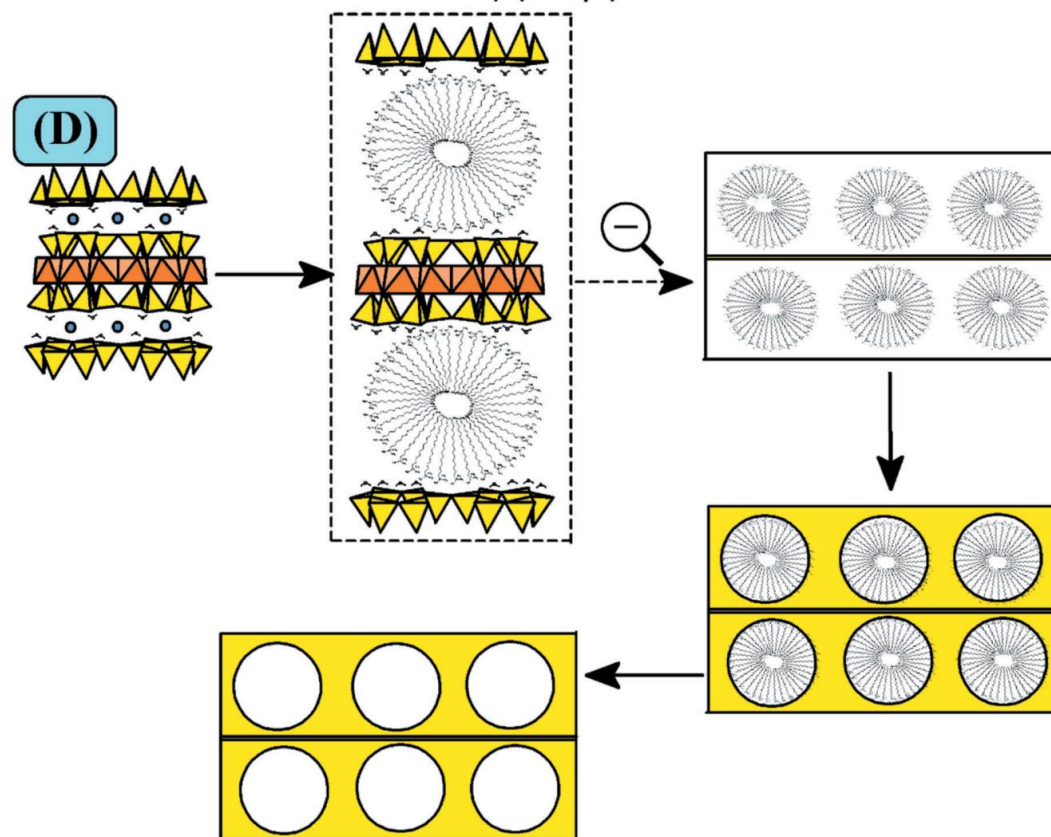
Fajl. felület:
375 → 450 m²/g

Ioncsere kapacitás:
0,22 → 0,8 mmol/g

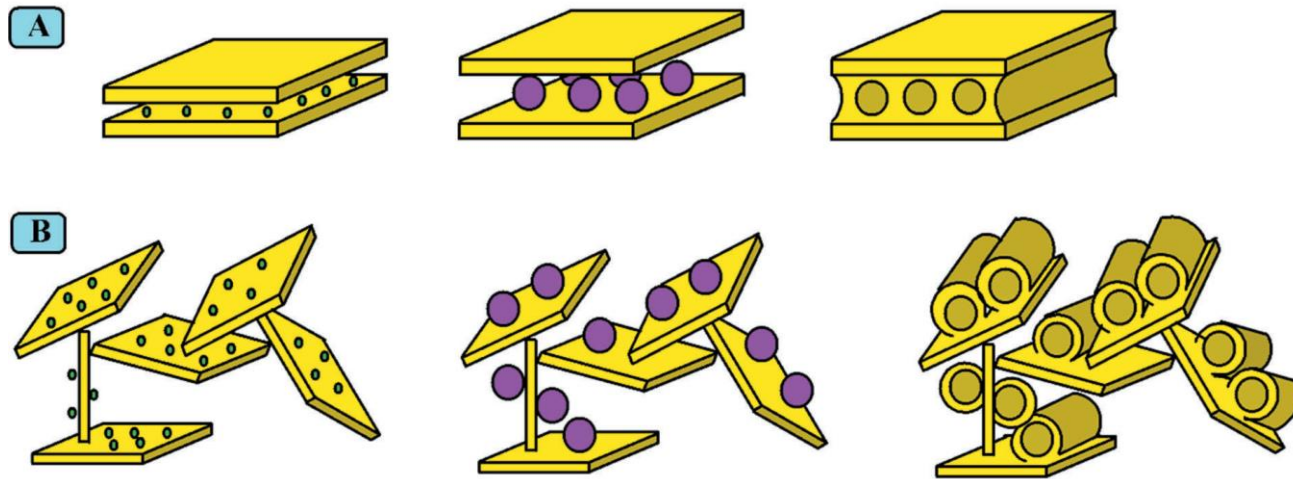


PCH, Porous Clay Heterostructures

- Szmektit + kationos felületaktív molekulák (kvaterner-alkil ammónium-sók, pl. CTAB) + Si forrás (pl. Si-alkoxid, TEOS)
- hidrolízis , polikondenzáció a templát körül, templát eltávolítás után mikro/mezopórusos aluminoszilikát alakul ki



Az agyagásvány rendezettségének hatása a kialakuló pórusszerkezetre



- Si helyett lehet: Al, Zr, Ti,
- Agyagásvány fajlagos felülete: 50-120 m²/g, PCH 500-1000 m²/g, pórustérfogat: 0,3-1,2 cm³/g
- Alkalmazások: adszorbens, molekulaszita hatás, mivel mikropórusos: CO₂/CH₄ elválasztás, VOC adsz.- hidrofób felület
- Katalizátorhordozó, katalizátor: módosítás átmeneti fémekkel

Összefoglalás

- Az iparban használt 840 féle kereskedelmi katalizátorból 130 zeolit alapú
 - 61% FCC, 31% hidrokrakkolás, 9% izomerizálás
- A tudomány minden új eredménye ellenére az újonnan kifejlesztett zeolitok és egyéb pórusos szilikátok ipari hasznosítására kevés erőfeszítés történik
- Új kihívás a biomassza átalakítása, a „biofinomító” koncepció

Felhasznált irodalom:

J. A. Cecilia, C. García-Sancho, E. Vilarrasa-García J. Jiménez-Jiménez,[a] and E. Rodríguez-Castellón: Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review, The Chemical record, DOI: 10.1002/tcr.201700107