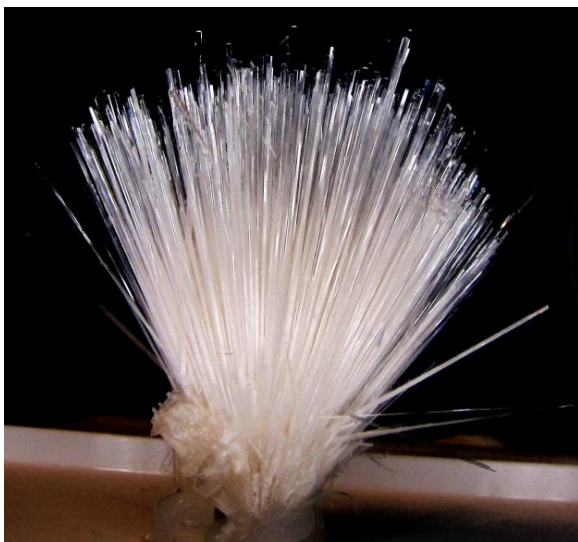


## VEDA, TECHNIKA A INOVÁCIE

### Zeolity – od mineralogickej rarity po sofistikované adsorbenty a katalyzátory

*doc. Ing. Pavol Hudec, PhD., Slovenská spoločnosť priemyselnej chémie*

Pojem „zeolit“ (zeo + lithos = vriaci kameň) má svoj počiatok v r. 1756, kedy ním švédsky mineralóg Croensted nazval nový minerál stilbit, ktorý sa vyznačoval vtedy unikátnou vlastnosťou: dokázal pri zohrievaní uvoľňovať vodnú paru (teda ako keby vrel), ktorú pri ochladení znova adsorboval, a tento dej bol reverzibilný. Od tých dôb až do polovice 20. storočia bolo totižto objavených niekoľko desiatok typov prírodných zeolitov, a to hlavne v puklinách sopečných vyvrelín vo forme menších alebo väčších pekných kryštálov a ihličiek milimetrových až centimetrových veľkostí (príklad – natrolit - Obr. 1), takže zeolity predstavovali vlastne akési mineralogické rarity. Okrem reverzibilnej adsorpčnej schopnosti nielen na vodu, ale aj na jednoduché molekuly uhľovodíkov aj neuhľovodíkových zlúčenín sa zeolity vyznačovali aj iónovými vlastnosťami – dokázali z vodných roztokov vymieňať katióny napr.  $\text{NH}_4^+$ , alebo katióny ťažkých kovov katiónmi alkalických kovov a kovov alkalických zemín z vlastnej štruktúry.



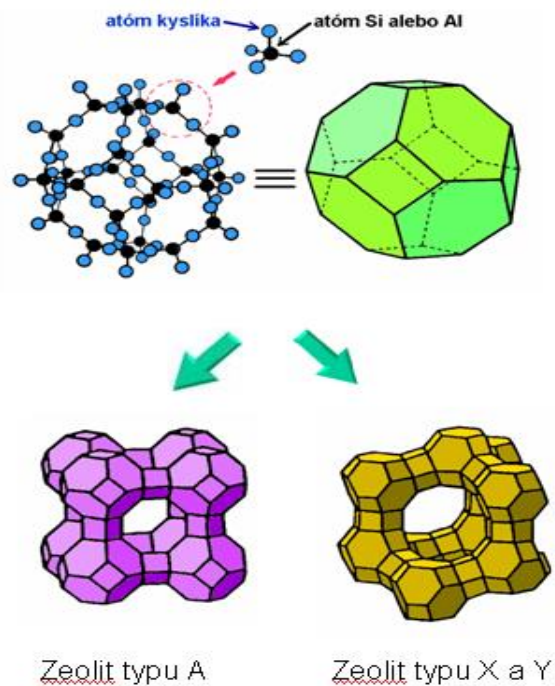
Obr. 1. Ihličky prírodného natrolitu (Pune, India)

Vzhľadom na to, že takmer 200 rokov predstavovali zeolity skutočne iba mineralogické rarity, ich iónovými ani selektívne adsorpčnými vlastnosťami nemohli nájsť výraznejšie uplatnenie. Éra využívania prírodných zeolitov sa začala rozvíjať až po tom, ako sa

v prvej polovici 20. storočia začali vďaka aplikácii röntgenovej práškovej difrakčnej analýzy objavovať obrovské zásoby prírodných zeolitov v horninách sedimentárneho a sedimentárno-vulkanického pôvodu. Prírodné zeolity sú teda definované ako mikrokryštalické hlinotokremičitany, veľkosť kryštálov s týchto materiálmi dosahuje rádovo mikrometrové veľkosti, a sú pozorovateľné pod rastrovacím elektrónovým mikroskopom. Dodnes bolo v prírode objavených a popísaných 67 typov prírodných zeolitov, líšiacich sa zložením, pomerom Si/Al a hlavne kryštalickou štruktúrou, ktorá determinuje vlastnosti mikropórového systému [1]. Zo všetkých typov prírodných zeolitov najväčšie využitie našiel klinoptilolit, a to ako iónovými materiál selektívne zachytávajúci niektoré katióny z pitných (napr.  $\text{NH}_4^+$ ) a odpadových vôd z jadrových elektrární (napríklad rádioaktívne  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  a pod.) prípadne iných priemyselných podnikov. Z ďalších prírodných zeolitov treba spomenúť napr. prírodný mordenit a phillipsit, ktoré našli podobné iónovými aplikácie. Prírodné zeolity tiež nachádzajú uplatnenie pri selektívnej adsorpcii plynov a pár, najčastejšie na sušenie, alebo adsorpciu nepríjemných pachov, ale aj v poľnohospodárstve ako prídavok do pôdy, po úprave ako hnojivo, alebo aj ako zložka potravy hospodárskych zvierat.

Samotná štruktúra zeolitov pozostáva z tetraédrov  $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$  (primárne stavebné jednotky) vzájomne pospájaných do trojrozmerných reťazcov, v ktorých sa pravidelne opakujú určité geometrické útvary – obecné štvoruholníky až osemuholníky, kocky, šesťhrany a pod. (sekundárne stavebné jednotky), kde vrcholy predstavujú atómy Al alebo Si. Ich špecifické priestorové usporiadanie vytvára v štruktúre zeolitov pravidelne usporiadané póry a dutiny s jedno- až trojrozmernou štruktúrou. Vstupné okná do zeolitových pórov sú kruhové až eliptické s rozmermi obecné 0,4 – 0,8 nm,

čo predstavuje priemery najjednoduchších molekúl – Obr. 2. Napr. zeolitové póry s priemerom vstupného okna cca 0,45 nm sú schopné adsorbovať vo svojich póroch n-alkány, zatiaľ čo vstup izo-alkánov s väčším priemerom molekuly do týchto pórov je výrazne obmedzený. Táto vlastnosť dala zeolitom špecifické meno – molekulové sitá, pretože dokážu zásluhou svojej mikropórovej štruktúry oddeliť väčšie molekuly od menších.



Obr. 2 Štruktúra zeolitov A, X a Y

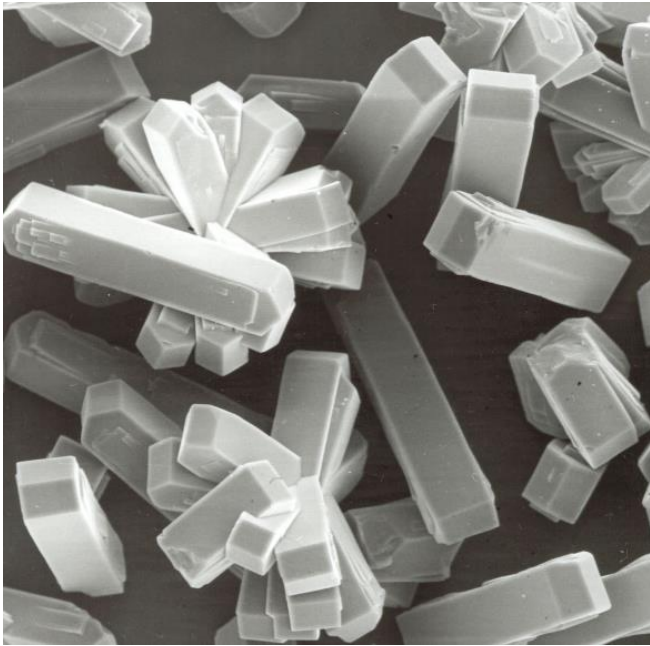
Prírodné zeolity sa však v prírode nachádzajú málokedy v čistom stave (iba výnimočne sa ich čistota približuje k cca 95 %) a bývajú do prevádzané minerálnym nečistotami, ako sú nepremenené vulkanické sklo, kremeň, živce a pod. Výborné adsorpčné a iónovymenné vlastnosti niektorých typov prírodných zeolitov v spojení s ich nedostatočnou čistotou viedli k snahe pripraviť ich čisté syntetické analógy. Prvé experimenty, motivované vznikom zeolitových kryštálov vulkanického pôvodu, boli vedené pri pomerne vysokých teplotách a tlakoch, ale neboli úspešné. Poznatky z geológie vzniku zeolitov sedimentárneho a sedimentárneho-vulkanického pôvodu, ktoré vznikali rekryštalizáciou sedimentov, resp. amorfného vulkanického skla v pomerne miernych podmienkach, viedli pokusom o syntézu zeolitov za miernych podmienok. Robert M. Milton (Union Carbide) koncom roku 1949 pripravil prvý syntetický zeolit s pomerom Si/Al = 1 a bol označený ako typ A, priemer vstupných okien pórov mal cca 0,4 nm (zeolit 4A). Z neho sa iónovou výmenou kationmi draslíka upravil priemer mikropórov na cca 0,3 nm (zeolit 3A), a kationmi vápnika na cca 0,5 nm (zeolit 5A). Zeolit so štruktúrou typu A sa v prírode nevyskytuje. V roku 1950 bol pripravený zeolit X s pomerom Si/Al = 1,1 – 1,3, neskôr Y (Si/Al=1,5-3), oba so štruktúrou prírodného zeolitu – faujasitu.

V nasledujúcich 5 rokoch bolo syntetizovaných 10 nových zeolitov, z ktorých väčšina nemala prírodné analógy. Veľmi rýchlo zeolity nahradili silikagél ako adsorbent práve pre svoje mimoriadne vlastnosti v sušiacich a čistiacich procesoch, a významne zvýšili účinnosť a efektívnosť v rafinérskom a petrochemickom priemysle.

Z prvých procesov aplikácie zeolitov treba spomenúť sušenie a čistenie zemného plynu, pyrolyzných plynov, a mnohých uhľovodíkových prúdov v rafinériách. Unikátny molekulovo-sitový efekt zeolitov sa začal využívať na separáciu n-alkánov od izo-alkánov (Iso-Siv - Linde, Molex – UOP), na separáciu p-xylénu zo zmesi xylénov, a tiež v procese separácie zložiek vzduchu - kyslíka a dusíka, spojený tiež s technológiou nazvanou PSI (pressure-swing adsorption) a VPSI (vacuum-pressure-swing adsorption) v sedemdesiatych rokoch.

V priebehu ďalších rokov sa synteticky pripravovali nové a nové štruktúrne typy zeolitov. Pri syntéze sa začali používať okrem zdrojov kremíka, hliníka a kationov sodíka, prípadne draslíka, aj rôzne typy organických kationov a iných organických látok, ktoré účinkovali ako tzv. štruktúru-ovplyvňujúce činidlá. Pripravené syntetické zeolity, ktoré v drivej väčšine nemajú prírodné analógy, sa líšia od seba pomerom Si/Al, ale predovšetkým kryštalickou štruktúrou a štruktúrou mikropórového systému. K prelomovým objavom patrí syntéza zeolitov typu

ZSM-5 (1970, firma Mobil), ktoré sa vyznačovali vysokou termickou aj chemickou stabilitou a širokým rozsahom pomeru Si/Al od cca 12 až po prakticky čisto kremičitý zeolit ZSM-5 (silikalit) s unikátnou morfológiou kryštálov (príklad na Obr. 3) [2]. Dodnes je známych a potvrdených vyše 220 typov zeolitových štruktúr, detailné informácie sú dostupné na webstránkach IZA (International Zeolite Association) [3].



Obr. 3 Kryštály syntetického zeolitu ZSM-5

K najsofistikovanejším aplikáciám zeolitov patrí však využitie zeolitov v heterogénnych katalytických procesoch. Už po objave prvých syntetických zeolitov sa zistilo, že iónovou výmenou pôvodných katiónov alkalických kovov za protón, alebo viacvalentný katión (napr.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ) zeolity získavajú kyslé vlastnosti a sú schopné účinkovať ako kyslé heterogénne katalyzátory. Navyše, iónovou výmenou do zeolitu zavedené katióny kovov (napr.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  a pod) dávajú zeolitom hydrogenačno-dehydrogenačné vlastnosti s jemne dispergovanou kovovou zložkou, prípadne v kombinácii s kyslými centrami vlastnosti difunkčných katalyzátorov.

Prvé pokusy aplikácie zeolitov v katalytických procesoch boli okolo roku 1957 aditíva zeolitov CaX a REX (RE – Rare Earths – vzácne zeminy La, Ce atď.) v katalytických štiepných procesoch FCC (Fluid

Catalytic Cracking). Po syntéze zeolitu Y to boli zeolity USY (US – Ultra Stable), REY a REUSY v FCC katalyzátoroch, a až dodnes sú stabilnou kyslou zložkou FCC katalyzátorov, výrazne zvyšujúce výťažok benzínov. Spolupráca firiem Unocal a Union Carbide v roku 1959 priniesla úspech – prvý komerčný zeolitový hydrokrakovací katalyzátor.

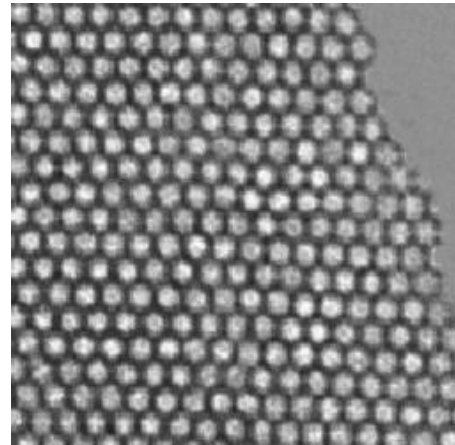
Výraznou vlastnosťou zeolitových katalyzátorov je vďaka ich unikátnej mikropórovej štruktúre ich vysoká tvarová selektivita. Napr. zeolity ZSM-5 sa vyznačujú tzv. selektivitou na reaktanty, pričom sú schopné krakovať hlavne n-alkány (priemer molekuly 0,43 nm) a izo-alkány (priemer molekuly 0,5 nm) podstatne pomalšie, zásluhou čoho sa môže výrazne zvyšovať oktánové číslo benzínov, alebo znižovať bod tuhnutia motorovej nafty a olejov. Na druhej strane selektivita na produkty zabezpečuje tvorbu iba určitých stereoizomérov, napr. žiadaných para-izomérov pri syntéze xylénov a etyltoluénov. Pri alkylácii benzénu etylénom na etylbenzén alebo propylénom na kumén nahradili zeolitové katalyzátory klasické neselektívne, neekologické a korozívne Friedel-Craftsove katalyzátory, a výrazne zvýšili selektivitu potlačením tvorby polyalkylbenzénov.

Napriek tomu, že v súčasnosti je známych vyše 220 typov zeolitových štruktúr, v heterogénnej katalýze aj v adsorpčných procesoch našlo uplatnenie iba niekoľko z nich. Sú to hlavne zeolity typu A, X, Y, mordenit, ZSM-5, ZSM-11, zeolit Beta. Okrem toho v 80-tych rokoch sa začali syntetizovať tzv. zeolitom-podobné materiály (zeolite-like materials), ktoré mali rovnakú kryštalickú aj pórovú štruktúru ako zeolity, ale v kostre mali hliník alebo kremík čiastočne až úplne nahradený iným prvkom. Takto boli pripravené aluminofosfáty (AIPO), siliko-aluminofosfáty (SAPO), titanosilikáty a pod., v ktorých boli následkom pridaného prvku moderované kyslé katalytické vlastnosti, a zásluhou nich našli tiež špecifické priemyselné uplatnenie. Napr. titanosilikáty sú vynikajúce selektívne oxidačné katalyzátory, niektoré aluminofosfáty sa zase uplatnili ako vysoko selektívne katalyzátory výroby alkénov v priemyselnom procese MTO (Methanol-To-Olefines).



Vynikajúce selektívne katalytické vlastnosti zeolitov sú teda založené na ich unikátnej, pre každý typ zeolitu individuálnej mikropórovej štruktúre. Mikropóry však majú v katalytických procesoch aj jednu nevýhodu – v porovnaní s klasickými mezopórovými katalyzátormi na báze aluminy a silikagélu je v zeolitových mikropóroch difúzia reaktantov a produktov až o 3 – 4 rády nižšia. Napriek tomu, že v priemyselných katalyzátoroch sú zeolitové kryštáliky veľkosti rádovo mikrometrov umiestnené v mezopórovej matici na báze aluminy alebo silikagélu, ktorých transportné póry zlepšujú vnútornú difúziu v častici katalyzátora, je snaha vytvoriť aj v samotných zeolitoch väčšie transportné póry, ktoré by mohli ešte výraznejšie zvýšiť aktivitu a efektivitu zeolitových katalyzátorov. Obecne sa takýmto sofistikovaným pórovým štruktúram hovorí „hierarchicky-štruktúrované zeolity“, ktoré obsahujú v zeolitovom kryštáli transportné mezopóry (veľkosť 2-50 nm) bez aktívnych centier, a súčasne mikropórovú štruktúru (veľkosť pod 2 nm) s aktívnymi centrami, ktorá zachováva tvarovo-selektívne katalytické vlastnosti. Takéto bi-disperzné pórové štruktúry sa dajú pripraviť buď modifikáciou už syntetizovaných mikropórových zeolitov veľmi premyslenou a riadenou dealumináciou alebo desilikáciou (extrakcia časti zeolitovej kostry pôsobením minerálnych kyselín alebo zásad), alebo už priamo pri syntéze modifikáciou syntézneho procesu.

V tejto súvislosti je potrebné spomenúť ďalší míľnik v oblasti molekulových sít – prvé syntézy tzv. mezopórových molekulových sít typu MCM-41 a MCM-48 v roku 1992 firmou Mobil (MCM – Mobil Composition of Matter). Základ syntézy bol v použití tenzidov – napr. hexadecyl-trimetyl amónium bromidu, ktorý vo vysokej koncentrácii vo vode vytvára hexagonálne usporiadané tyčinkové micely, a v priestoroch medzi nimi kryštalizuje za podmienok syntézy kostra tetraedrov  $\text{SiO}_4$  a prípadne aj  $\text{AlO}_4$ . Po syntéze sa z pripraveného materiálu organická hmota termicky odstráni, a anorganický zvyšok predstavuje jednodimenzionálny (MCM-41) alebo trojdimenzionálny (MCM-48) systém cylindrických mezopórov s priemerom 2-6,5 nm v závislosti od typu



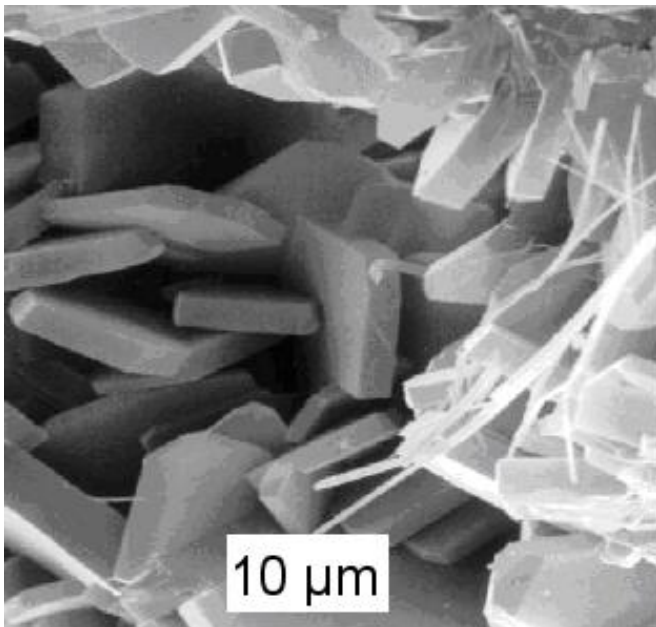
Obr. 4 Pravidelná hexagonálna štruktúra mezopórového molekulového sita MCM-41

použitého tenzidu, prípadne od prídavku ďalších organických látok [4]. Keďže distribúcia pórov je veľmi úzka – dobre syntetizovaný materiál obsahuje prakticky uniformné póry (Obr. 4 – štruktúra pórov MCM-41 pod transmisným elektrónovým mikroskopom), tento typ materiálu bol nazvaný „mezopórové molekulové sito“. Merný povrch mezopórového systému pórov dosahuje neuveriteľných 1200-1400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Predstavuje veľmi perspektívny materiál, ktorý by mohol zásluhou kyslých centier podobných zeolitovým a otvorenou mezopórovou štruktúrou nájsť uplatnenie v štiepných procesoch spracovania ťažkých ropných frakcií na motorové palivá a prekurzory petrochemikálií. Treba však doriešiť termickú stabilitu hliníka v týchto typoch katalytických systémov. Podobným materiálom syntetizovaným od roku 1998 je SBA-15 s priemerom mezopórov 5 – 15 nm.



Obr.5 - Vzorka klinoptilolitu z Nižného Hrabovca

Slovensko je známe svojimi náleziskami kvalitných prírodných zeolitov, ktoré majú široké praktické využitie. Príkladom je klinoptilolit, ktorého najvýznamnejšie nálezisko je v lokalite Nižný Hrabovec na východnom Slovensku. Nálezisko má vysokú bohatosť a čistotu, čím sa radí medzi svetovú špičku. Obr. 5 dokumentuje vonkajší vzhľad úlomku pôvodnej horniny. Jeho morfológiu a veľkosť samotných mikrokryštálov, z ktorých hornina pozostáva približuje snímka zo skenovacieho elektrónového mikroskopu (Obr. 6). Využíva sa pri úprave a čistení vôd, filtrácii vzduchu a plynov, ako stabilizátor v betóne, plnivo pre gumársky, papierenský a drevársky priemysel, prísada do krmív v poľnohospodárstve, atď.



Obr.6 - SEM klinoptilolitu z Nižného Hrabovca

Výzva pre výskumníkov je v kombinácii prípravy zeolitov a mezopórových molekulových sít tak, aby pripravený materiál obsahoval tvarovo-selektívne pôsobiace kyslé centrá v mikropórovej zeolitickej štruktúre, ktorá by bola jemne rozptýlená v mezopórovom materiáli zabezpečujúcom podstatne rýchlejšiu vnútornú difúziu reaktantov a produktov v častici katalyzátora. Takéto sofistikované hierarchicky-štrukturované materiály by mohli predstavovať heterogénne katalyzátory šité na mieru individuálnym procesom v spracovaní ropy,

petrochémii aj v mnohých procesoch organickej technológie pri príprave chemických špeciálov.

Modifikáciou, charakterizáciou a katalytickými aplikáciami heterogénnych katalyzátorov na báze zeolitov a mezopórových molekulových sít v dôležitých procesoch spracovania ropy a petrochémie sa už dlhé roky zaoberá Laboratórium katalýzy na Oddelení technológie ropy a petrochémie UOCHKP na FCHPT STU v Bratislave [2, 4 - 10].

#### Literatúra:

- [1] Wiliam S.Wise: Handbook of Natural Zeolites, A. De Frede, Napoli, Italy, June 2013, ISBN 978.55.89976.88.3
- [2] Pavol Hudec, Agáta Smiešková, Zdenek Židek, Milan Zúbek, Petr Schneider, Milan Kočířík, Jana Kozánková: Collect. Czech. Chem. Commun. 63, 141-154 (1998)
- [3] <http://www.iza-online.org/>
- [4] Michal Horňáček, Pavol Hudec, Agáta Smiešková: Chemical Papers 63 (6), 689–697 (2009)
- [5] Pavol Hudec, Jozef Novanský, Stanislav Šilhár, Trang T.Trung, Milan Zúbek, Ján Maďar: Adsorption Science and Technology 3,159-166 (1986)
- [6] Pavol Hudec, Agáta Smiešková, Zdenek Židek, Petr Schneider, Olga Šolcová: Studies in Surface Science and Catalysis 142, 1587 – 1594 (2002)
- [7] Michal Horňáček, Pavol Hudec, Agáta Smiešková, Tibor Jakubík: React. Kinet. Mech. Cat. 99, 431–437 (2010)
- [8] Agáta Smiešková, Pavol Hudec, Narendra Kumar, T. Salmi, Dimitry Murzin, Vladimír Jorík: Applied Catalysis A: General 377, 83–91 (2010)
- [9] Peter Lovás, Michal Horňáček, Pavol Hudec, Vladimír Jorík: Applied Catalysis A: General 475, 341–346 (2014)
- [10] Michal Horňáček, Pavol Hudec, Klaudia Velebná, Peter Lovás: Catalysis Communications 64, 1–5 (2015)