

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Struktura i właściwości zeolitów

*HENRYK GRAJEK<sup>1</sup>, IZABELA NACZELNIK<sup>1</sup>, ZYGFRYD WITKIEWICZ<sup>1,2,3</sup>*

<sup>1</sup>WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA, INSTYTUT CHEMII, WARSZAWA

<sup>2</sup>UNIwersytet JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, INSTYTUT CHEMII

<sup>3</sup>CENTRALNY OŚRODEK BADAWCZO ROZWOJOWY APARATURY BADAWCZEJ I DYDAKTYCZNEJ  
COBRABID sp. z o.o.

### STRESZCZENIE

Scharakteryzowano właściwości zeolitów jako materiałów posiadających uporządkowaną strukturę porów, z mikrokanałami i klatkami, będących adsorbentami i nośnikami katalizatorów. Właściwości te są badane metodami statycznymi i dynamicznymi oraz spektroskopowymi i mikroskopowymi.

### Structure and properties of zeolites

### ABSTRACT

The properties of zeolites, as materials having ordered structure of pores with microcanals and cages, being adsorbents and catalysers carriers have been characterised. These properties have been tested by means of static, dynamic, spectroscopis and microscopic methods.

## 1. BUDOWA I OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA ZEOLITÓW

Zgodnie z klasyczną definicją Smitha zeolity to naturalne i syntetyczne glinokrzemiany o strukturze szkieletowej, zawierające wolne przestrzenie wypełnione jonami i cząsteczkami wody [1]. Nazwa zeolity pochodzi z języka greckiego i może być tłumaczona jako „wrzące kamienie”. Określa to zachowanie się zeolitów podczas ogrzewania, kiedy można zaobserwować szybkie wyparowywanie wody z zeolitu. Zeolity są związkami mającymi szkielet krzemianowy, glinokrzemianowy lub fosforokrzemianowy. W strukturze krzemianowej zeolitu można wyróżnić tetraedry  $[\text{SiO}_4]$  bez ładunku. Natomiast w strukturze glinokrzemianowej występują tetraedry  $[\text{AlO}_4]$ , które są ujemnie naładowane, gdyż atom glinu jest w formie utlenionej  $\text{Al}^{3+}$ . Całkowity ładunek szkieletu kompensowany jest przez kationy jednowartościowe i/lub dwuwartościowe obecne w szczelinach wypełnionych molekułami wody.

W celu zmiany właściwości akceptorowo-donorowych glinokrzemiany poddaje się procesom desylikacji. Jak wiadomo krzemionka jest zbudowana z tetraedrów, będących anionami  $\text{SiO}_4^{4-}$ , przy czym każdy atom tlenu należy jednocześnie do dwóch tetraedrów. Podstawienie atomu krzemu atomem glinu powoduje powstanie anionu  $\text{AlO}_4^{5-}$ . Zatem każdy wprowadzony atom glinu powoduje powstanie nadmiaru ładunku ujemnego, który jest zrównoważony protonem. Dlatego krzemionki, w których atom krzemu podstawiony jest atomem glinu, mają właściwości silnie kwasowe.

W strukturze glinokrzemianu atom glinu jest potrójnie skoordynowany, natomiast sąsiadujący z nim anion  $\text{SiO}_4^{4-}$  ma nadmiar ładunku ujemnego, który może być zrównoważony przez proton w postaci kwasowej grupy wodorotlenowej. Obecne w struk-

turze glinokrzemianu aniony  $\text{AlO}_4^{5-}$  mogą, na przykład, katalizować reakcje węglowodorów, których mechanizm polega na utworzeniu karbokationów węglowodorów o krótkich łańcuchach. Karbokationy powstają w wyniku reakcji alkenu utworzonego w reakcji odwodornienia z protonami obecnymi na powierzchni glinokrzemianu.

Najlepiej poznaną właściwością zeolitów jest ich zdolność do wymiany kationów i odwracalne właściwości adsorpcyjne względem wody. Cząsteczki wody także są obecne w strukturze zeolitu. Pomiędzy polarnymi cząsteczkami wody i szkieletem zeolitu występują oddziaływania charakterystyczne dla oddziaływań stałych dipoli. W warunkach szybkiego osuszania nieodwracalnie niszczona jest struktura kanałów i klatek.

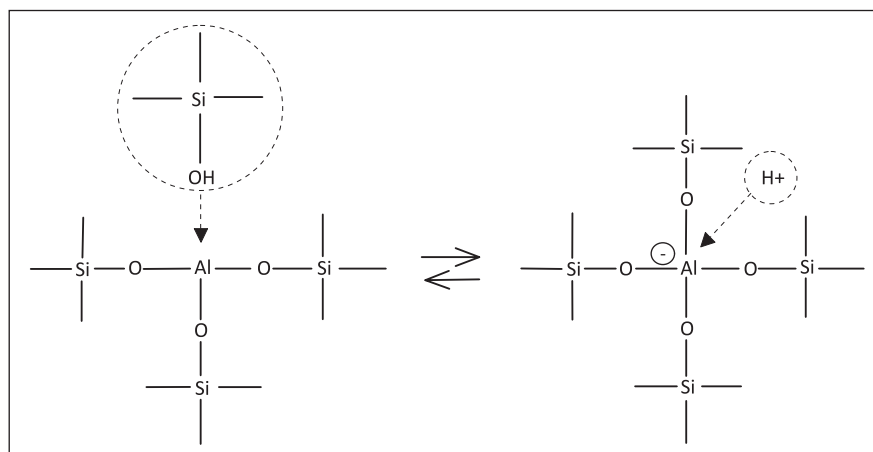
Według Gattardi i Galli [2] kation w strukturze zeolitu może być związany koordynacyjnie, z kilkoma cząsteczkami wody przez atom tlenu i dwa przeciwne miejsca znajdujące się w pobliżu, z jednej strony z tlenem i z drugiej strony z cząsteczkami wody, całkowicie otoczony cząsteczkami wody.

Oprócz zeolitów zawierających strukturę glinokrzemianową wyróżnić można również zeolity posiadające strukturę glinofosforanową. Wówczas zamiast  $[\text{AlO}_4]$  w strukturze zeolitu występują tetraedry  $[\text{PO}_4]$ . Zeolity glinofosforanowe również posiadają tetraedryczną budowę i systemy kanałów oraz nie mają ładunku.

W czasie syntezy zeolitu jony Al mogą zostać zastąpione przez Si, proces taki nazywa się procesem dealuminacji. Gdy wartość ilorazu Si/Al jest większa lub równa 10, wówczas zeolit charakteryzuje się wysoką zawartością krzemu w strukturze. Można również otrzymać zeolity, które nie zawierają Al, wówczas wartość ilorazu Si/Al wynosi nieskończoność. W związku z brakiem ładunku w strukturze zeolitu, kationy obecne w szczelinach usuwane są z zeolitu. Procesy te prowadzą jednak do utracenia cennych właściwości zeolitu, którymi są właściwości

jonowymienne. Barrer i współpr. [3, 4] wykazali, że jonowymienne właściwości zeolitów są charakterystyczne i zależą od ich budowy krystalograficznej.

W celu otrzymania zeolitu o swoich właściwościach stosuje się podstawienie  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{P}^{5+}$  i kationami:  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  lub zastąpienie  $\text{Si}^{4+}$  przez  $\text{Ge}^{4+}$ . Podstawienia te realizuje się na drodze syntezy zeolitu, w rezultacie otrzymać można zeolit izostrukuralny lub zupełnie nową strukturę.



Rysunek 1. Struktura  $\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Al} =$  w glinokrzemianie

Zeolity można klasyfikować ze względu na [5] kationy tworzące skoordynowaną strukturę tetraedryczną, rozmiary kanałów i klatek (z reguły od 0,02 do 2,0 nm), sposób wiązania wody w strukturze zeolitu, zdolności zeolitu do wymiany kationu.

## 2. KLASYFIKACJA ZEOLITÓW

Dotychczas poznano około 800 różnych zeolitów, które zaklasyfikowano do 119 różnych grup określających strukturę. Wszystkie typy zeolitów zostały opisane, zakodowane trójliterowym kodem i zebrane w monografii zatytułowanej „Atlas of Zeolite Framework Types” [6].

Struktury zeolitów zwykle rozpatruje się jako zbiory przestrzennie połączonych ze sobą pierwszorzędowych jednostek budowy, którymi są tetraedry  $\text{SiO}_4$  i  $\text{AlO}_4$ . Tetraedry łączą się ze sobą w większe jednostki strukturalne, w obrębie których najczęściej występują różnoczłonowe pierścienie tetraedrów, tworząc drugorzędowe jednostki budowy, zawierające różne układy pierwszorzędowej struktury budującej. Gęstość strukturalna zeolitu określa się na podstawie liczby atomów T (T = Al lub Si) na  $1000 \text{ \AA}^3$ . Dla zeolitów o tetraedrycznej strukturze obserwuje się niższe wartości gęstości strukturalnej, spowodowane jest to obecnością kanałów i klatek w strukturze zeolitu.

Głównym celem charakterystyki krystalograficznej zeolitu jest określenie wzajemnego ułożenia kanałów i szczelin, oraz ich wymiarów. Bardzo ważną osobliwością charakteryzującą strukturę i właściwości zeolitu są klatki. Klatki są przestrzeniami o większej średnicy niż normalne kanały, a dostęp do nich możliwy jest poprzez kanały. Kanały uznawane są jako klatki o niezdefiniowanej długości. Najprostszym typem klatki jest miejsce przecięcia się dwóch kanałów. Natomiast superklatki tworzą się przy przecięciu się systemów kanałów.

Innym sposobem klasyfikacji zeolitów uwzględniającym porowatość, geometrię i chemiczne właściwości jest klasyfikacja przedstawiona przez Liebau i współpr. [7].

Według tego podziału związki klatratowe zawierają klatki, w których obecne są związki powstałe w trakcie syntezy zeolitu, ale zbyt duże by wydostać się poprzez kanał z zeolitu [4].

## 3. WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE I MIKROSKOPOWE

Zeolity są interesującym materiałem do badań, ponieważ większe pory, to jest mezo- i makropory,

w ich strukturze ułatwiają transport adsorbatów. Natomiast mikropory są miejscami reakcji posiadającymi aktywne miejsca i są selektywne ze względu na swój wymiar geometryczny. Ważnym parametrem opisującym właściwości zeolitu jest wartość ilorazu Si/Al. Do określenia wartości tego parametru stosuje się skaningową mikroskopię elektronową z analizatorem rentgenowskim lub spektrometrię mas z jonizacją w indukcyjnie sprzężonej plazmie (ICP-MS) [8, 9, 10]. Parametry struktury mikro- i mezoporowatej, jak również powierzchni właściwej wyznacza się na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu lub argonu.

W przypadku badania właściwości kwasowych zeolitów najważniejsze są dwa pasma w widmie podczerwieni występujące przy liczbach falowych 3610 i 3740  $\text{cm}^{-1}$ . Pierwsze pasmo 3610  $\text{cm}^{-1}$  identyfikuje się jako sygnał pochodzący od drgań rozciągających wiązanie grupy  $= \text{Al} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$ . Natomiast drugie pasmo (dla 3740  $\text{cm}^{-1}$ ) nie zostało jednoznacznie określone od których drgań pochodzi. W pracy [11] autorzy sugerują, że pochodzi ono od słabych miejsc kwasowych Brönsteda-Lowry’ego w wewnętrznej strukturze zeolitu. Uzyskane widma miały dwa charakterystyczne pasma. Pasma 3740  $\text{cm}^{-1}$  zidentyfikowano, jako pasmo pochodzące od drgań grupy  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  [11]. Qin i współpracownicy w swojej pracy [12] zaobserwowali liniową zależność pomiędzy absorpcją przy 3740  $\text{cm}^{-1}$  i wielkością zeolitu. Stwierdzili, że grupy silanolowe są zlokalizowane w zewnętrznej strukturze zeolitu chociaż nie wyznaczyli powierzchni właściwej zeolitu.

Do badań protonowanego zeolitu H-ZSM-5 stosowano metodę odbiciową spektroskopii w podczerwieni, w której intensywność absorpcji zależała od [13]:

- ilości i składu pierwiastkowego próbki;
- wielkości i kształtu cząstek;
- gęstości upakowania cząstek;
- wielkości powierzchni zewnętrznej.

Badania te są pionierskim zastosowaniem metody odbiciowej do badań powierzchni zeolitu. Otrzymano prostoliniową zależność względnej intensywności absorpcji przy liczbach falowych 3740 i 3610  $\text{cm}^{-1}$  od zewnętrznej powierzchni zeolitu. Stwierdzono, że intensywność absorpcji grup  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  jest proporcjonalna do wielkości powierzchni zewnętrznej zeolitu. W tym przypadku należy założyć, że stężenie grup silanolowych zmienia się proporcjonalnie do zmian zewnętrznej powierzchni zeolitu. Grupy  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  występują tylko w zewnętrznej strukturze zeolitu. Drugą zależnością jaką badano była zależność pomiędzy wartością ilorazu absorpcji przy liczbie falowej 3610  $\text{cm}^{-1}$  do absorpcji przy

3740  $\text{cm}^{-1}$ , a całkowitą zawartością Al do zawartości Si w zeolicie H-ZSM-5. W tym przypadku także otrzymano liniową zależność przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Stwierdzono, że absorbanca przy liczbie falowej 3740  $\text{cm}^{-1}$  pochodzi od drgań grup  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  zlokalizowanych całkowicie w zewnętrznej strukturze. Natomiast absorbanca przy liczbie falowej 3610  $\text{cm}^{-1}$  pochodzi od grup  $= \text{Al} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  z zewnętrznej i wewnętrznej struktury zeolitu H-ZSM-5. Pionierskie badania powierzchni zeolitu metodą odbiciową w podczerwieni potwierdziły występowanie grup  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  w zewnętrznej strukturze, a miejsc kwasowych  $= \text{Al} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  w całej strukturze zeolitu. W zależności od stężenia jonów wodorowych, ugrupowania  $= \text{Al} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  i  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  mogą przyjmować różne formy.

Yu i współpr. [14] zastosowali po raz pierwszy spektroskopię Ramana w nadfiolecie do badania glinokrzemianowych zeolitów A, X, Y, L, ZSM-5, MOR i  $\beta$ . Jednak spektroskopia Ramana nie jest popularną metodą badania zeolitów, ze względu na niską wartość ilorazu sygnału i szumów w otrzymanym widmie. Trudność w poprawnej interpretacji widm sprawia również wysokie tło fluorescencyjne. Zastosowanie spektroskopii Ramana w zakresie UV pozwoliło na uzyskanie wysokiej rozdzielczości pasma i uniknięcie zakłóceń pochodzących od fluorescencji tła. W widmie dla zeolitu X (Si/Al = 1,08) zaobserwowano kilka charakterystycznych pasm dla liczb falowych wynoszących 290, 380, 508, 995 i 1075  $\text{cm}^{-1}$ . Największe natężenie sygnału uzyskano przy 508  $\text{cm}^{-1}$  i zidentyfikowano je jako pochodzące od 4-członowych pierścieni, natomiast pasma 290 i 380  $\text{cm}^{-1}$  pochodziły od 6-członowych pierścieni. Upřednio wymienieni autorzy zasugerowali, że pasma przy 995 i 1075  $\text{cm}^{-1}$  pochodziły od asymetrycznych drgań rozciągających wiązań  $\equiv \text{Si} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$  i  $= \text{Al} - \ddot{\text{O}} - \text{H}$ . Dla zeolitu Y otrzymano podobne widmo, gdyż ma on podobną strukturę do zeolitu X z niewielkim przesunięciem widma ze względu na inną wartość ilorazu Si/Al = 2,6. Podobnie wyglądało widmo zeolitu A (Si/Al = 1,0) ze względu na podobną strukturę pierścieni 4- i 6-członowych. Widmo zeolitu L posiadało wszystkie wymienione wyżej charakterystyczne pasma dla pierścieni 4- i 6-członowych, jak również pasmo przy 228  $\text{cm}^{-1}$ , które mogło pochodzić od 8-członowych pierścieni (T-O-T). Dla zeolitu ZSM-5 uzyskano silne pasmo przy 378  $\text{cm}^{-1}$  pochodzące od 5-członowych pierścieni, pasmo przy 294  $\text{cm}^{-1}$  do 6-członowych pierścieni, natomiast pasmo przy 440  $\text{cm}^{-1}$  i 470  $\text{cm}^{-1}$  do 4-członowych pierścieni. Dla mordenitu uzyskano charakterystyczne pasma dla pierścieni 4-, 5- i 8-członowych. W przypadku zeolitu  $\beta$  w widmie Ramana

w zakresie nadfioletu stwierdzono obecność pasm dla 4-, 5- i 6-członowych pierścieni.

Zasadowość zeolitów jest szczególnie istotna w reakcjach katalizowanych zasadowo lub kwasowo. Scokart i Rouxhet [15] do badania właściwości zeolitów zastosowali  $\text{C}_4\text{H}_5\ddot{\text{N}}$ , który jest bardzo słabą zasadą, ze względu na to, że para elektronowa przy atomie azotu wchodzi w skład zdelokalizowanych elektronów  $\pi$ . W badaniach tych na podstawie częstości drgań wiązania  $= \ddot{\text{N}} - \text{H}$ , dla  $\sim 3410\text{-}3420$   $\text{cm}^{-1}$  oraz  $\sim 2940$  i  $\sim 2850$   $\text{cm}^{-1}$ , określono właściwości elektronodonorowe centrów aktywnych zeolitów X, Y, L, ZSM-5 i mordenitu oddziałujących z atomami H. Zdaniem Barthomeufa [16] częstość drgań, wobec braku znaczącej ilości grup  $= \ddot{\text{O}} - \text{H}$  na powierzchni, zależy tylko od ujemnego ładunku na atomach tlenu znajdujących się w pierścieniach klatek w strukturze zeolitu. Atomy tlenu wymienionych pierścieni tworzących wejścia do większych klatek oddziałują efektywnie z  $\text{C}_4\text{H}_5\ddot{\text{N}}$ .

Rezultaty otrzymane w wyniku zastosowania pirolu do oznaczania zasadowości zeolitu mogą być obciążone błędem, gdyż pirol jako bardzo słaba zasada a praktycznie związek amfoteryczny będzie oddziaływał nie tylko z miejscami zasadowymi, ale również z miejscami kwasowymi. Innym utrudnieniem w ocenie poprawności wyników była skłonność pirolu do polimeryzacji, która zachodziła po zaadsorbowaniu się pirolu na kwasowych miejscach w zeolicie. Dlatego też do oceny zasadowości zeolitu zastosowano adsorbujący się w strukturze zeolitu Y trimetyloboran, który zgodnie z koncepcją Pearsona ma właściwości pośrednie pomiędzy twardymi a miękkimi kwasami [17].

Liu i współpracownicy badając zeolity Na-Y i H-Y udowodnili, że atomy tlenu są słabo zasadowymi miejscami obecnymi w ich strukturze [18]. Wartość ilorazu Si/Al w zeolitach HY i NaY wynosiła 2:1.

#### 4. WŁAŚCIWOŚCI ADSORPCYJNE

Szczególne właściwości adsorpcyjne zeolitów związane są z ich geometryczną budową przestrzenną. W celu określenia właściwości adsorpcyjnych zeolitów wyznacza się izotermy adsorpcji i desorpcji jak również bada kinetykę adsorpcji. Interesujące badania właściwości adsorpcyjnych zeolitów, które nie posiadają zidentyfikowanej struktury krystalograficznej przeprowadził Chen i współpr. [19]. Badano następujące zeolity EU-1, NU-87, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, SSZ-35, SSZ-58, SSZ-33, SSZ-31, SSZ-42,

IM-5 i SSZ57. Jako adsorbaty zastosowano n-heksan, cykloheksan i 2,2'-dimetylobutan. Zeolity stosowano w formie zawierającej  $\text{Na}^+$  jako przeciwjon. Wartości ilorazów  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  mieściły się w przedziale od 30 do 80.

Na wymienionych zeolitach adsorbowano n-heksan, cykloheksan i 2,2'-dimetylobutan. Kinetyka adsorpcji n-heksanu była najszybsza, a 2,2'-dimetylobutanu najwolniejsza. Z porównania kinetyki adsorpcji i wielkości porów znanych zeolitów stwierdzono, że zeolity IM-5 i SSZ-57 posiadały wielowymiarowe systemy kanałów podobne do obecnych w zeolitach ZSM-5, ZSM-11 czy też SSZ-58. Wszystkie pomiary prowadzono w identycznych warunkach w czasie 4 h, dlatego można było porównać dane adsorpcyjne uzyskane w 2/3 czasu trwania procesu adsorpcji. Z pomiarów adsorpcji 2,2'-dimetylobutanu wyznaczono indeksy adsorpcji  $AI$  dla wszystkich zeolitów,  $AI = (t_{2/3})^{-1}$ . Wartość indeksu adsorpcji rosła wraz ze wzrostem efektywnej wielkości porów w zeolicie. Dzięki tym pomiarom potwierdzono wnioski, że zeolity IM-5 i SSZ-57 należą do zeolitów mających średnie wielkości porów.

Groen i współpr. [20] opisali przygotowanie zeolitu ZSM-5 metodą kontrolowanej desylikacji z jego struktury, dla której wartość ilorazu  $\text{Si}/\text{Al}$  wynosiła 25:50. Po zastosowaniu procesu desylikacji zeolitu zaobserwowano wzrost powierzchni mezoporów z 40 do 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , i zachowanie jego pierwotnej struktury. Zeolity poddane desylikacji wykazywały strukturę jednorodną. Dyfuzja w mezoporach zmodyfikowanego zeolitu ZSM-5 zachodziła szybciej w czasie, w porównaniu do zeolitu poddanego prażaniu (kalcynacji). Dzięki zastosowaniu procesu desylikacji dyfuzja gazów w zeolicie ZSM-5 uległa poprawie, poprzez poprawę dostępności mikroporów i skrócenie ścieżek dyfuzji w strukturze zeolitu [20].

Statyczne badania wielkości adsorpcji i kinetyki adsorpcji p-etylotoluenu przeprowadzono na zeolicie H-ZSM-5, który miał wartość ilorazu  $\text{Si}/\text{Al} = 30$ . Wymianę kationów na  $\text{H}^+$  prowadzono w roztworze  $1\text{mol}/\text{dm}^3 \text{NH}_4\text{NO}_3$  w temp.  $70^\circ\text{C}$ .

Badania kinetyczne prowadzono w temp.  $333 \text{ K}$ . Oznaczania p-etylotoluenu i m-etylotoluenu wykonano metodą FTIR. Izomeryzacja p-etylotoluenu zachodzi z udziałem grup hydroksylowych obecnych w zewnętrznych kryształach [21].

W przemyśle petrochemicznym substratem do syntezy poliestrów jest p-ksylen. Dlatego poszukuje się nowych metod oddzielania tego związku od o-ksylenu i m-ksylenu. Jedną z metod wydzielenia p-ksylenu z mieszaniny jest zastosowanie różnego typu zeolitów.

W wyniku wymiany kationu  $\text{Na}^+$  na kation  $\text{K}^+$  i  $\text{Ba}^{2+}$  w zeolicie Y powiększyła się objętość komórek podstawowych oraz  $\alpha$ - i  $\beta$ -klatek. W obu zeolitach objętość porów uległa niewielkim zmianom 1,2% w KY i 0,5% w BaY. Średnica  $\alpha$ -klatki wynosiła 1,18 nm, a  $\beta$ -klatki 0,66 nm. Dwunastopięściokątne  $\alpha$ -klatki miały średnicę około 0,74 nm, natomiast sześciopięściokątne  $\beta$ -klatka miała średnicę około 0,22 nm. Ze względu na te wymiary, tylko  $\alpha$ -klatki były dostępne dla izomerów ksylenu.

Wyznaczono izoterm adsorpcji-desorpcji typu I dla p-ksylenu i m-ksylenu na zeolitach NaY, KY i BaY. Izoterm te były odwracalne przy ciśnieniu  $10^{-2}$  -  $10^3$  Pa w przedziale temperatur  $150$ - $400^\circ\text{C}$ .

Porównanie izoterm adsorpcji m- i p-ksylenu na tym samym zeolicie w  $250^\circ\text{C}$  w szerokim przedziale ciśnień względnych wykazało, że [22] na zeolicie NaY adsorbowało się więcej m-ksylenu niż p-ksylenu a na zeolitach KY i BaY adsorbowało się więcej p-ksylenu niż m-ksylenu.

Wymiana przeciwjonów  $\text{Na}^+$  w zeolicie Y na jony  $\text{K}^+$  i  $\text{Ba}^{2+}$  przyczyniła się do niewielkiego obniżenia maksymalnej wydajności adsorpcji. Maksymalna adsorpcja wynosiła 3 cząsteczki/ $\alpha$ -klatkę w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  i 3,5 cząsteczki w tej samej klatce  $\alpha$  w temperaturze  $25^\circ\text{C}$ . Po wypełnieniu  $\alpha$ -klatek ksyleny były adsorbowane na zewnętrznej powierzchni zeolitów [22].

Entalpia adsorpcji alkanów na zeolitach o charakterze kwasowym jest wynikiem oddziaływań van der Waalsa pomiędzy adsorbatem a atomami tworzącymi ścianki mikroporów. W celu scharakteryzowania tych oddziaływań Eder i Lercher porównali entalpie adsorpcji alkanów (propan, n- i izo-butan, n-heksan, n- i izo-pentan, n-oktan, n-nonan i 2-metylo-heptan) na zeolitach mających powierzchnie o charakterze kwasowym. Ich zdaniem na termodynamikę adsorpcji alkanów wpływ mają oprócz efektu lokalizacji wiązań, oddziaływania pomiędzy cząsteczkami adsorbatu [23]. Pomiary adsorpcji przeprowadzono w różnych temperaturach, aby zapobiec reakcjom chemicznym alkanów z kwasowymi centrami na powierzchniach zeolitów i przyspieszyć uzyskanie stanu równowagi oraz uzyskać całkowalne sygnały entalpii dla układów adsorpcyjnych: glinokrzemiany o średnich wymiarach porów i alkanów z dłuższymi łańcuchami.

Pomiary właściwości akceptorowo-donorowych prowadzono również w podczerwieni. Na podstawie zmniejszających się intensywności drgań wiązania  $\text{O}-\text{H}$  w kwasowych zeolitach, wyznaczono stopień pokrycia zeolitu kwasowymi miejscami Brønsted'a. Wartości całkowitych współczynników absorpcji dla drgań rozciągających  $\text{C}-\text{H}$  zaadsorbowanego alkanu ( $2800$ – $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) zostały oszacowane na podstawie



zależności pomiędzy całkowitą intensywnością drgań a wielkością adsorpcji alkanu. Entalpia adsorpcji była stała do wielkości adsorpcji wynoszącej 3,7 cząsteczek alkanu/komórkę podstawową. Poniżej tej wartości entalpia gwałtownie malała. Zjawisko to zaobserwowano dla n-oktanu, n-nonanu i 2-metylo-heptanu w temperaturze 373 K. Dla n-heksanu adsorbowanego w temp. 333 K stałe wartości entalpii adsorpcji zaobserwowano powyżej 6,5 cząsteczki alkanu/komórkę podstawową. Entalpie adsorpcji rosły proporcjonalnie ze wzrostem długości łańcucha alkanu. Dla izoalkanów entalpia adsorpcji była niższa o około 6 kJ/mol w porównaniu z wartościami entalpii n-alkanów. W czasie adsorpcji alkanów na zeolicie H-EMT entalpia adsorpcji rosła wraz ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni zeolitu, aż do osiągnięcia wartości równej 0,6 cząsteczek w komórce podstawowej. W zeolicie H-EMT około 60% miejsc kwasowych mieściło się w superklatkach.

Izotermie adsorpcji typu I otrzymano dla alkanów o łańcuchach krótszych od n-heksanu i dłuższych niż n-heptan. W temperaturze 333 K adsorpcja n-heksanu i n-heptanu przebiegała w odmienny sposób. Stosując metodę dynamiki molekularnej Monte Carlo wykazano, że zmiany wielkości adsorpcji i odchylenie izoterm od kształtu typu I mają miejsce tylko, gdy długość łańcucha alkanu jest podobna do długości kanału typu zygzak zeolitu MFI [23].

Analizowano wpływ oddziaływań pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami. Wymiary geometryczne superklatek FAU i EMT były wystarczająco duże, aby uwzględnić oddziaływania adsorbat-adsorbat. Następstwem tych oddziaływań był wzrost entalpii adsorpcji wraz ze wzrostem stopnia upakowania cząsteczek adsorbatu w strukturze zeolitu.

Eder i Lercher oszacowali ilość zaadsorbowanych cząsteczek n-alkanów,  $2,5 < x < 3$ . Wskazywało to, że cząsteczki zaadsorbowane na zeolitach FAU i EMT mogą oddziaływać tylko z dwoma innymi cząsteczkami [23].

Zeolit KL jest szeroko stosowany jako materiał pomocniczy do rozpraszania platyny stosowanej do odwodornienia cykloheksanu do benzenu. Badania adsorpcji benzenu na zeolicie KL wykazały, że benzen oddziałuje z kationami obecnymi w zeolicie. Występują dwa możliwe miejsca podatne na względnie silne oddziaływania [24]. Są to zdelokalizowane orbitale z  $\pi$ -elektronami benzenu, które oddziałują z kationami będącymi kwasami Lewisa oraz atomy tlenu, które mają właściwości zasadowe.

Adsorpcja benzenu na zeolicie KL, prowadzona w temperaturze pokojowej przez 1 h, wywoływała zmiany położenia pików w widmie IR, które odpowia-

dały [24] pasmu drgań O–H ( $3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ ), pasmom pozapłaszczyznowych drgań C–H ( $3200\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ ) i ( $2200\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ ), pasmu rozciągających drgań C–C –  $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ .

Adsorpcja benzenu na kationach była wysoka, nawet dla większych zapełnień przestrzeni adsorpcyjnej zeolitu KL, podczas gdy adsorpcja na atomach tlenu była bardzo niska i odwracalna.

Yoda i współpr. [25] badali adsorpcję alkanów i alkenów na trzech rodzajach zeolitów: ferrierycie, mordenicie i ZSM-5. Adsorpcja polegała głównie na wytworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy grupą Si-OH-Al a elektronami wiązania  $\pi$  w C=C. Na efektywność procesu adsorpcji wpływały takie parametry jak struktura porów, dyfuzja w mikroporach, średnica mikroporów i siła miejsc kwasowych Brønsteda.

Propan i n-butan adsorbowały się na grupach silanowych zewnętrznej struktury ferrierytu, ze względu na niską dyfuzję molekuł gazu do wnętrza porów. Wyznaczone energie aktywacji dyfuzji dla propanu i butanu odpowiednio wynosiły 17 i 18 kJ/mol. Porównano energie aktywacji dyfuzji alkanów i alkenów, adsorpcja zależała od wielkości molekuł i średnicy porów. Czynnikiem decydującym o szybkości dyfuzji były wymiary geometryczne cząsteczek adsorbatów.

Syntetyczne zeolity stosowane są na skalę przemysłową do adsorpcji zarówno z fazy gazowej jak i ciekłej. Smith i współpr. zastosowali różne zeolity Na-ZSM-5 o różnych rozmiarach porów do selektywnej adsorpcji octanu 4-bromo-fenyłu (4BPA) z mieszaniny zawierającej produkty bromowania octanu fenylu rozpuszczone w różnych rozpuszczalnikach [26]. Wyznaczono izotermie adsorpcji czystego 4BPA na zeolicie Na-ZSM-5 z różnych rozpuszczalników. Największą wartość adsorpcji 4BPA uzyskano w przypadku zastosowania cykloheksanu jako rozpuszczalnika. Sprawdzone wpływ wartości ilorazu Si/Al zeolitu H-ZSM-5 na proces adsorpcji 4BPA. Zeolit HZSM-5 o wartości ilorazu Si/Al równej 50 zaadsorbował około 86% 4BPA, natomiast zeolit HZSM-5 o wartości ilorazu Si/Al równej 281 zaadsorbował około 98% 4BPA [26].

Oczyszczanie krwi, z toksyn mocznicowych, z zastosowaniem membran jest podstawą leczenia chorych na chroniczne uszkodzenie nerek. Wernet i współpr. [27] przeprowadzili badania adsorpcji p-krezolu, jako substancji protonowanej we krwi ( $\text{pK}_a \approx 9,6$ ), na membranach stosowanych obecnie do dializy i na zeolicie MFI in vitro.

Zeolit MFI zsyntetyzowano według metody opisanej przez Robsona [28]. Strukturę tego zeolitu określono na podstawie badań metodami:

- a) dyfrakcji rentgenowskiej (zsyntetyzowany zeolit porównano z dostępnym wzorcem);
- b) skaningowej mikroskopii elektronowej (zbadano morfologię zeolitu);
- c) analizy rentgenowskiej z dyfrakcją energii (określono skład chemiczny);
- d) analizy termogravimetrycznej (do oznaczenia zawartości wody);
- e) niskotemperaturowej adsorpcji azotu w temp. 77 K (określono powierzchnię zeolitu).

Zeolit posiadał dwuwymiarowy (0,54 i 0,4 nm) połączony ze sobą system kanałów typu zygzak i powierzchnię właściwą wynoszącą około 322 m<sup>2</sup>/g.

Adsorpcję p-krezolu na zeolicie w funkcji stężenia równowagowego p-krezolu w roztworze, wyrażonego w [mol/dm<sup>3</sup>], z którego prowadzono adsorpcję do osiągnięcia stanu równowagi, opisano równaniem Langmuira [27]. Porównano parametry równania Langmuira dla membran stosowanych do dializ i zeolitu. Wielkość adsorpcji w monowarstwie,  $a_m$ , dla zeolitu wynosiła 106 mg/g i była znacznie większa niż dla membrany, co świadczyło o tym, że zeolit był lepszym adsorbentem dla p-krezolu niż membrany stosowane do dializy.

Zeolity okazały się obiecującym materiałem, jako alternatywne adsorbenty względem membran, ze względu na swoją selektywność w stosunku do toksyn mocznicowych [27].

Dla zapewnienia właściwej ochrony środowiska ze ścieków i paliw muszą być usuwane związki sulfonoorganiczne następnie poddawane procesom hydrodesulfuryzacji [29]. Współcześnie do hydrodesulfuryzacji stosuje się katalityczne reakcje konwersji związków siarkoorganicznych do H<sub>2</sub>S i następnie do siarki elementarnej pod wpływem H<sub>2</sub>. Procesy te są dość skomplikowane i wymagają znacznego nadmiaru wodoru w warunkach wysokiego ciśnienia. Dlatego zaproponowano adsorpcję na zeolicie jako selektywny proces do usuwania związków sulfonoorganicznych. Silne specyficzne oddziaływania związków sulfonoorganicznych z miejscami kwasowymi w zeolicie, powodują, że mocniej adsorbują się te związki na zeolicie. Przykładem może być zeolit Y podstawiony kationami Cu<sup>2+</sup> i Ag<sup>+</sup>, który adsorbował

selektywnie tiofen z benzenu poprzez wytworzenie kompleksu  $\pi$  [29].

Do badań adsorpcji tiofenu stosowano zeolity H-ZSM-5 (o Si/Al=13) oraz zeolity H-ZSM-5 (o Si/Al = 40) i H-Y (o Si/Al = 13 i 85). Zmiany stężeń tiofenu na wlocie i wylocie oznaczano stosując spektrometrię mas. Desorpcję prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym usuwano słabo związany tiofen poprzez przepuszczanie przez zeolit He w temperaturze 373K przez 15 minut. Drugim etapem było usunięcia adsorbatów poprzez zastosowanie mieszaniny czterech gazów O<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Stwierdzono, że zawartość Al w zeolicie nie wpływa na stechiometrię procesu adsorpcji tiofenu. Potwierdzono to doświadczeniami, w których zbadano dwa różne zeolity o tym samym stężeniu Al i uzyskano różne wartości adsorpcji tiofenu. Zastosowanie He i O<sub>2</sub> powodowało mniejszą desorpcję tiofenu niż zastosowanie H<sub>2</sub> i C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>.

## 5. PODSUMOWANIE

Dla zeolitów charakterystyczna jest struktura składająca się z czterech koordynacyjnych struktur kationowych tworzących tetraedr. Połączenie z innymi tetraedrami następuje poprzez tlen. Charakterystyczny dla zeolitu jest również proces wiązania wody i innych polarnych molekuł w systemach szczelin zeolitu. Cząsteczki wody zaadsorbowane są zawsze poprzez charakterystyczne dla zeolitu miejsca i wiązania.

Właściwości akceptorowo-donorowe zeolitów silnie zależą od ich składu chemicznego i wykazują stabilność w warunkach wilgotności. Naturalne zeolity stabilne są w warunkach, w których pH jest większe od 6. Natomiast w środowisku poniżej pH=6 obserwowano zniszczenie szkieletu zeolitu. Uogólniając, im wyższa jest wartość ilorazu Si/Al, tym zeolit ma większą stabilność w środowisku kwaśnym.

Właściwości fizykochemiczne i powiązane z nimi właściwości zeolitów, jako materiałów porowatych o uporządkowanej strukturze mogą być modyfikowane poprzez wymianę kationów w systemach szczelin co powoduje zarówno zmianę ich właściwości adsorpcyjnych jak i akceptorowo-donorowych.

## Podziękowanie

Praca częściowo finansowana z funduszu MNiSW, Grant Nr N N204 634838.

## LITERATURA

- [1] G.W. Cicciszwili, T.G. Andronikaszwili, G.N. Kirow, Ł.D. Filizowa, *Zeolity naturalne*, WNT, Warszawa, 1990.
- [2] Springer Verlag, *Natural Zeolite*, Berlin, Heidelberg, N.Y. 1985.
- [3] R.M. Barrer, L. Hinds, *J. Chem. Soc.* 1879 (1953).
- [4] R.M. Barrer, *Proc. chem. Soc.* 99, (1958).
- [5] H. Ghobarkar, O. Schaf, U. Guth, *Prog., Solid St. Chem.*, 27 (1999) 29.
- [6] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, D.H., *Atlas of Zeolite Framework Types*, 5<sup>th</sup> ed. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [7] F. Liebau, H. Gies, R.P. Gunawardane, B. Marler, *Zeolites* 6 (1986) 373.
- [8] W. Song, R. E. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian, S. C. Larsen, *Langmuir* 20, 2004, 8301.
- [9] E. Diaz, S. Ordonez, A. Vega, J. Coca, *J. Chromatogr. A* 1049 (2004) 161.
- [10] E. Diaz, S. Ordonez, A. Auroux, *J. Chromatogr. A* 1095 (2005) 131.
- [11] S.-B. Pu, T. Inui, *Zeolites* 19 (1997) 452.
- [12] G. Qin, L. Zheng, Y. Xie, C. Wu, *J. Catal.* 95 (1985) 605.
- [13] S.-B. Pu, T.I. Inui, *Zeolites* 19 (1997) 452.
- [14] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F-S. Xiao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 46 (2001) 23.
- [15] P.O. Scokart, P.G. Rouxhet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 90 (1981) 983, *ibid. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, 76 (1980) 1476.
- [16] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 42.
- [17] T.-L. Ho, *Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry*, Academic Press, London, 1977.
- [18] J. Liu, P. Ying, Q. Xin, C. Li, *Zeolites*, 19 (1997) 197.
- [19] C.Y. Chen, S. I. Zones, *Micropor. Mesopor. Mater.* 104 (2007) 39.
- [20] J.C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S.J. Huynink, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 355.
- [21] Z. Zikanova, M. Derwinski, *Zeolites* 15, (1995) 148.
- [22] J-P, Bellat, M-H. Simonot-Grange, S. Jullian, *Zeolites* 15 (1995) 124.
- [23] F. Elder, J. A. Lercher, *Zeolites* 18 (1997) 75.
- [24] B.L. Su, D. Barthomef, *Zeolites*, 15 (1995) 470.
- [25] E. Yodo, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 1464.
- [26] K. Smith, P. He, A. Taylor, *Zeolites* 19 (1997) 142.
- [27] V. Wernet, O. Schaf, V. Faure, P. Brunet, L. Dou, Y. Berland, P. Boulet, B. Kuchta, R. Denoyel, *J. Biotechnology* 123 (2006) 164.
- [28] H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed., Elsevier, Amsterdam (2001).
- [29] A. Chica, K. Strohmaier, E. Iglesia, *Langmuir* 20 (2004) 10982.