

ÚLOHA ANORGANICKÝCH A ORGANICKÝCH LÁTEK PŘI SYNTÉZE ZEOLITŮ

GABRIELA KOŠOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
gabriela.kosova@jh-inst.cas.cz

Došlo 12.1.05, přijato 24.3.05.

Klíčová slova: zeolity, zeotypy, syntéza zeolitů, strukturně řídicí látky, organické templáty

Obsah

1. Úvod
2. Zeolity a zeotypy
3. Syntéza zeolitů
 - 3.1. Úloha organických látek
 - 3.1.1. Částice vyplňující prostor
 - 3.1.2. Strukturně řídicí částice (SDA)
 - 3.1.3. Pravý templát
4. Vliv anorganických kationtů
5. Nové strukturní typy zeolitů
 - 5.1. Trojrozměrné struktury zeolitů, izomorfní substituce germania
 - 5.2. Zeolity se 14 uzlovými atomy
 - 5.3. Klatrát MCM-61
 - 5.4. Nové typy zeotypů
6. Katalytické vlastnosti nových typů zeolitů
7. Nová metoda syntézy zeolitů
8. Závěry

1. Úvod

Ve druhé polovině 20. století nastal velmi rychlý rozvoj použití katalyzátorů v chemickém průmyslu^{1–3}. Začaly být zaváděny nové katalytické procesy v oblasti životního prostředí, řízené potřebou plnit přísnější limitní hodnoty produkovaných emisí a složení odpadů. V současné době zaujímají heterogenní katalyzátory velmi významné postavení zejména v oblasti zpracování ropy a v petrochemickém průmyslu. Navíc byly vyvinuty nové chemické procesy pro přípravu chemických specialit a zavedeny nové biokatalytické aplikace^{4,5}.

Dominantní postavení v katalytických aplikacích v chemickém průmyslu zaujímá skupina anorganických materiálů – zeolitických molekulových sít, na bázi krystalických hlinitokřemičitanů. Tyto materiály našly velké uplatnění nejen jako heterogenní katalyzátory, ale také jako sorpční materiály a iontoměniče. Celosvětová spotřeba zeolitů jako iontoměničů, detergentů a heterogenních

katalyzátorů dosahuje zhruba 1,6 miliónů tun za rok⁶. Tyto mikroporézní materiály vykazují trojrozměrnou krystalickou strukturu složenou z tetraedrů jejich uzlových atomů (Si, Al, Fe, Ga, P, atd.), které jsou vzájemně propojeny kyslíkovými můstky. Podle typu uzlových atomů (UA) rozlišujeme zeolity (Si, Al) a zeotypy (Si, Al, Fe, Ga, P, Ti, Mn, atd.).

První přírodní zeolit, stilbit, byl objeven švédským mineralogem A. F. Crönstedem roku 1756 (poprvé se jej podařilo připravit synteticky až o sto let později, roku 1862, cit.⁶). Crönsted si všiml, že při zahřívání tento minerál vratně uvolňuje vodu, a proto jej pojmenoval zeolit podle řeckého *zeon* (var) a *lithos* (kámen). Od té doby bylo nalezeno více než 50 přírodních zeolitů v různých částech světa⁷. Naopak v laboratoři bylo připraveno několik set různých typů syntetických zeolitů (krystalické mikroporézní hlinitokřemičitan) a zeotypů (např. krystalické mikroporézní železitokřemičitan, gallokřemičitan, hlinitofosforečnan), které se liší chemickým složením, velikostí a typem kanálové struktury.

Zeolity jako mikroporézní hlinitokřemičitan jsou atraktivní díky svému vysokému vnitřnímu povrchu, který je přístupný skrz velikostně jednotné póry molekulárních rozměrů (průměr 2,5–10 Å). Vysoce uspořádaná kanálová struktura se liší v závislosti na typu zeolitu velikostí kanálů, kdy rozměr vstupních oken (2,5–10 Å) určuje velikost vstupujících molekul a definuje tak molekulově-sítový efekt^{6,8,9}.

Až do 90. let 20. století se nepodařilo připravit mikroporézní materiál s rozměry pórů většími než 8 Å (vstupní okna tvořena maximálně 12 uzlovými atomy). Poprvé byla tato hranice překonána v roce 1987 skupinou M. Davise úspěšnou syntézou hlinitofosforečnanu VPI-5 (cit.¹⁰) s osmnáctičetnými kanály o průměru 12,1 Å. V roce 1992 pak přišel velký zlom s objevem nového typu zeolitických materiálů – mezoporézních hlinitokřemičitanových molekulových sít M41S. Do této skupiny patří např. lamelární MCM-50, hexagonální MCM-41 s velikostí kanálů 15–100 Å nebo kubický MCM-48 s póry o rozměrech 30 Å. Tyto materiály jsou uspořádané, ale ne zcela krystalické, a jejich stěny jsou obvykle amorfni. Mezoporézní molekulová síta, díky velikosti kanálů, umožňují vstup podstatně větších molekul do kanálové struktury¹¹.

Přes značné úsilí řady laboratoří se dosud podařilo připravit pouze několik zeolitů nebo zeotypů s vyšším počtem uzlových atomů v kruhu než 12. Kongshaug a další připravili berrylokřemičitan OSB-1 (cit.¹², OSO, Si/Be = 2,14 UA) a Vaughan se Strohmaierem nedávno připravili strukturu s osmnáctičetnými kanály (cit.¹³, ECR-34, Si/Ga = 3,18 UA, 10,5 Å).

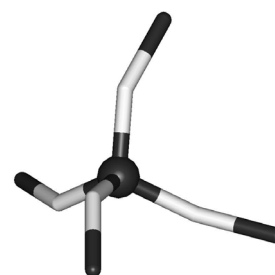
Výjimku tvoří skupina hlinitofosforečnanů, zinkofosforečnanů a gallofosforečnanů, ve které jsou známy struktury s až 24člennými okny jejich kanálů. Za zmínku stojí

AIPO-8 (cit.¹⁴, AET, 14 UA, 7, × 8, Å), VPI-5 (cit.¹⁰, FI, 18 UA, 12,1 Å), cloverite¹⁵ (CLO, 20 UA, 13,2 Å), zinkofosforečany ND-1 (cit.¹⁶, 24 UA, 10,5 Å) a gallofosforečany NTHU-1 (24 UA, 10,4 Å). Nevýhodou těchto materiálů je to, že obsahují kromě tetraedricky koordinovaného hliníku také oktaedrický hliník nebo jiné mimostrukturální skupiny jako -OH, -F. Přítomnost těchto nežádoucích jevů snižuje stabilitu připraveného materiálu¹⁷. Použití v katalýze je potom limitováno nejen jejich malou tepelnou stabilitou, ale i nedostatečným množstvím kyselých center.

V tomto příspěvku je pozornost věnována oblasti mikroporézních zeolitů a zeotypů, jejich struktuře a možnostem jejich syntézy. Největší pozornost je zaměřena na nové trendy v syntéze zeolitů a na přehled nových strukturálních typů zeolitů. Je také popsána souvislost mezi podmínkami syntézy, použitím organických a anorganických sloučenin a vznikem určitých struktur.

2. Zeolity a zeotypy

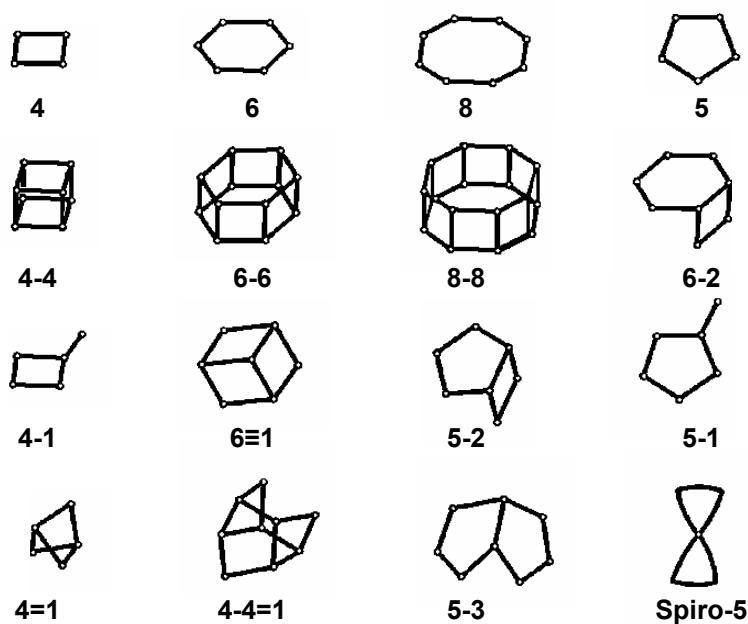
Zeolity a zeotypy jsou mikroporézní krystalické látky s trojrozměrnou strukturou. Základní stavební jednotkou těchto látek jsou tetraedry (obr. 1) AlO_4 a SiO_4 (PO_4 , FeO_4), které jsou vzájemně propojeny kyslíkovými atomy. Spojením základních jednotek se tvoří tzv. druhotné/sekundární jednotky (obr. 2), které svým vzájemným pospojováním vytvářejí trojrozměrnou strukturu zeolitů. Výsledkem různého propojování těchto jednotek jsou zeolity s různou strukturou (např. různý tvar a velikost kanálových oken, přítomnost nebo nepřítomnost dutin a kanálových propojení).



Obr. 1. Tetraedr - základní stavební jednotka zeolitu

Velikost kanálů je určena počtem (4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14) uzlových atomů (Si, Al, Fe, Ga). Velikost a tvar kanálové struktury vytváří molekulově-síťový efekt – omezuje velikost vstupujících a vystupujících látek a určuje tvarovou selektivitu vzhledem k reaktantům, produktům a tranzitnímu stavu katalyzovaných reakcí^{6,8,9}.

Tetraedry AlO_4 jsou nositeli záporného náboje zatímco tetraedry SiO_4 jsou formálně neutrální (myslí se tím $\text{Si}(\text{-O-Si-})_4$ a $\text{Al}(\text{-O-Si-})_4^-$). Záporný náboj je vyrovnáván protony ($\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$), anorganickými (Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) anebo organickými kationty, které se nacházejí v mimostrukturálních pozicích. Poměr Si/Al určuje koncentraci záporného náboje a tím i množství kationtů nutných ke kompenzaci vzniklého záporného náboje. Protony reprezentují Brønstedova kyselá centra (Si-OH-Al), která se uplatňují v kyselé katalyzovaných reakcích organických látek. Dehydroxylace můstkových skupin OH vede ke vzniku Lewisovských center. Tato centra mohou být aktivní v reakcích uhlovodíků¹⁸.



Obr. 2. Druhotné stavební jednotky zeolitů

Ze skupiny zeotypů jsou nejvíce využívanou skupinou mikroporézní hlinitofosforečnanová molekulová síta, jejichž centrálními atomy jsou Al a P. První členy této skupiny se podařilo připravit roku 1978 (Flaningen a spol., Union Carbide Corporation)¹⁹. Byly pojmenovány $\text{AlPO}_4\text{-}n$, kde n se vztahuje k strukturnímu typu hlinitofosforečnanu. Dnes tato skupina obsahuje více než 50 různých strukturních typů. Na rozdíl od zeolitů nevykazují hlinitofosforečnanová struktura záporný náboj.

Z pohledu velikosti kanálů je možné rozdělit mikroporézní zeolity a zeotypy do čtyř skupin²⁰:

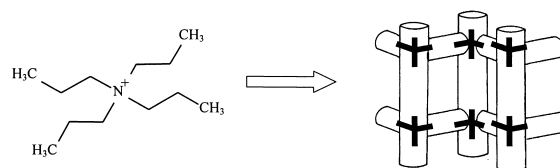
- extra širokoporézní, jejichž kanály jsou tvořeny více než dvanáctičlennými kruhy uzlových atomů (> 12 UA, s průměrem pórů kolem 10 Å) – CIT-5, UTD-1, VPI-5, ITQ-15, IM-12, SSZ-53, SSZ-59,
- širokoporézní (12 UA, s průměrem pórů do 7,5 Å) – Beta, Y, $\text{AlPO}_4\text{-}5$, ZSM-12, MCM-58,
- středněporézní (10 UA, s průměrem pórů do 5,5 Å) – ZSM-5, ZSM-11, $\text{AlPO}_4\text{-}11$,
- úzkoporézní (8 UA, s průměrem pórů do 4 Å) – Chabazit, $\text{AlPO}_4\text{-}22$.

3. Syntéza zeolitů

Příprava zeolitů závisí na složení syntézního gelu, pH, teplotě, čase, zdroji Al a Si (cit.²¹), a také na druhu použitých organických i anorganických kationtů. Zeolity se připravují hydrotermální krystalizací reaktivního gelu za teplot 80–200 °C a autogenního tlaku. Počáteční směs obsahuje zdroj látek potřebných pro tvorbu struktury zeolitu (Si, Al, P), anorganické a organické kationty a rozpouštědlo. Většina nově připravených zeolitů vyžaduje přítomnost vhodné organické molekuly v syntézním gelu a není možné je připravit v čistě anorganickém prostředí. Vedle vody, jako nejčastěji používaného rozpouštědla v syntéze zeolitů, je možné použít i organická rozpouštědla (ethylenglykol, triethylglykol)²².

3.1. Úloha organických látek

Původní představa, že organický kation v syntéze zeolitů jednoduše vyrovnává záporný náboj AlO_4 tetraedrů vzala za své roku 1969, kdy si Baerlocher a Meier²³ všimli souvislosti mezi velikostí organické molekuly a vznikajícího zeolitu. Např. syntéza sodalitu vyžaduje přítomnost tetramethylamoniových kationtů (NMe_4^+). Bylo zjištěno, že v syntetizovaném zeolitu jsou NMe_4^+ umístěny uprostřed tzv. sodalitových kavit. Vstupní okno sodalitové jednotky je však příliš malé ve srovnání s velikostí NMe_4^+ , z čehož vyplývá, že zeolit se musí vytvářet kolem organické molekuly. Dalším příkladem je syntéza zeolitu ZSM-5 s použitím tetrapropylamoniových kationtů. V tomto případě je kation organické molekuly umístěn v oblasti křížení se dvou protínajících se kanálů s alkylovými řetězci směřujícími do kanálů (obr. 3).



Obr. 3. Uložení templátu v ZSM-5 v oblasti dvou protínajících se kanálů

Studium těchto a dalších případů vedlo k názoru, že organické molekuly jsou aktivní v řízení a budování struktury zeolitů. Obecně jsou proto nazývány templáty, jenž jsou definovány jako organické kationty nebo neutrální částice, které v důsledku svého tvaru ovlivňují vznik a geometrii zeolitové struktury. V tabulce I je uveden přehled organických látek a jejich vliv na geometrii a velikost vznikající struktury. Přítomnost molekul A-C dává za vznik jednorozměrným kanálům, látky D-F řídí vznik protínajících se trojrozměrných kanálů a v přítomnosti organických látek F a G vznikají dutiny. Zdá se tedy, že struktury některých zeolitů lze odvodit z velikosti a tvaru použitých templátů.

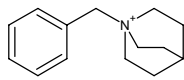
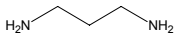
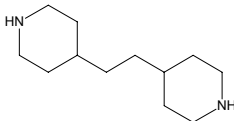
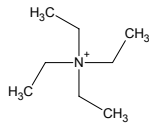
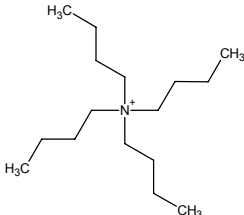
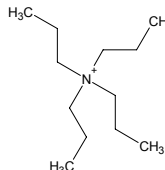
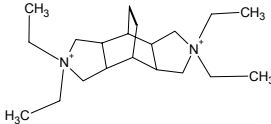
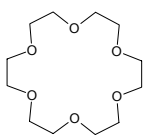
V řadě případů by bez přítomnosti organických templátů daná zeolitická struktura nevznikla. Situace je však mnohem složitější, neboť např. zeolit ZSM-5 může být syntetizován nejen s tetrapropylamoniovými kationty, ale také s dalšími nejméně 20 různými organickými látkami anebo dokonce bez přítomnosti organického templátu. Na druhé straně lze konstatovat, že pomocí jediné organické molekuly je možné připravit až 22 různých zeolitů. V tabulce II jsou uvedeny některé příklady zeolitů, které vznikají za použití stejné organické molekuly. Podrobné studium všech těchto jevů vedlo k navržení tří možných úloh organických látek v syntéze zeolitů^{24,25}:

- částice vyplňující prostor,
- strukturně řídicí molekula (SDA),
- pravý templát (šablona).

3.1.1. Částice, vyplňující prostor

Organická látka, která je přítomna ve vnitřním prostoru zeolitové struktury, ovlivňuje velikost vznikajícího kanálu, avšak neovlivňuje geometrii vznikající struktury. Molekula je relativně volně pohyblivá²⁶ uvnitř kanálového systému. Její přítomnost pravděpodobně zpomaluje rozpouštění žádané metastabilní fáze. Přesto, vznikající struktura zeolitu nezávisí na přítomnosti dané organické struktury a daný zeolit může být syntetizován za přítomnosti jiné organické látky nebo v čistě anorganickém prostředí (ZSM-5). Proto tento typ syntézy nenabízí možnost kontroly geometrie vznikající porézní struktury nebo velikosti pórů, ale jen umožňuje syntézu zeolitu s vyšším poměrem Si/Al a řízení kinetiky krystalizace. Je zřejmé, že pokud organická molekula plní funkci vyplňování prostoru, její struktura není příliš důležitá.

Tabulka I
Vliv organických látek na vznik geometrické struktury

Organická látka	Zeolit Strukturální kód	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]	Dutina
	MCM-58 IFR	1D	12	6,2 × 7,2	ne
	ZSM-22 TON	1D	10	4,4 × 5,5	ne
	ZSM-12 MTW	1D	12	5,5 × 6,2	ne
	Beta BEA	3D	12 12	7,6 × 6,4 5,5 × 5,5	ne
	ZSM-11 MEL	3D	10	5,3 × 5,4	ne
	ZSM-5 MFI	3D	10 10	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	ne
	MCM-68	3D	12 10 10	6,2 × 7,0 5,3 × 5,2 4,6 × 5,2	ano
	EMC-2 EMC	2D	12 12	7,4 × 6,5 7,1 × 6,2	ano

3.1.2. Strukturně řídicí částice (SDA)

Pokud má organická látka strukturně řídicí vliv v syntéze zeolitické struktury, jedná se o bližší shodu mezi vznikající geometrickou strukturou a strukturou použité organické látky. Další možností je, že danou zeolitickou strukturu je možné připravit právě s jednou určitou strukturou organické látky (CIT-1, cit.²⁶, UTD-1, cit.²⁷). Přítomnost organické látky v syntézním gelu zeolitů modifikuje fyzikální a chemické vlastnosti reakčního gelu, umožňuje

syntézu zeolitů s vysokým poměrem Si/Al. Strukturně řídicí činidlo usměrňuje průběh syntézy od tvorby nejmenších strukturálních útvarů. V tomto případě je organická molekula schopna rotace²⁶ uvnitř porézní sítě zeolitu, avšak není volně pohyblivá.

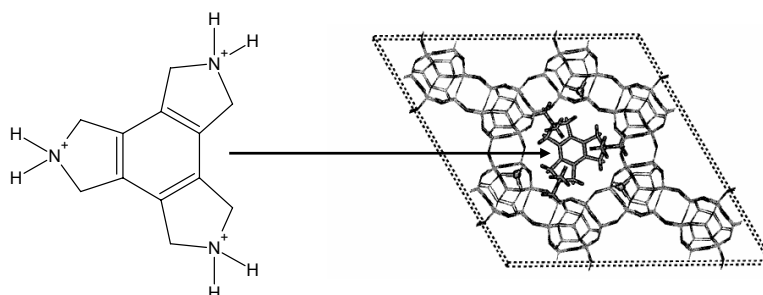
3.1.3. Pravý templát

Organická látka, která se stává při syntéze zeolitu šablonou, se od strukturně řídicího činidla liší ve stupni

Tabulka II

Různorodost vzniklých zeolitických struktur pro templát TEAOH (čtvrtá molekula v tabulce I)

Zeolit	Strukturální kód	Počet UA	Velikost pórů [Å^2]
ZSM-5	MFI	10×10	$5,3 \times 5,6$; $5,1 \times 5,5$
ZSM-12	MTW	1×12	$5,6 \times 6,2$
Beta	BEA	$12 \times 12 \times 10$	$7,6 \times 6,4$
SAPO-34	CHA	$8 \times 8 \times 8$	$3,8 \times 3,8$
VPI-8	VET	1×12	$5,9 \times 5,9$



Obr. 4. Uložení templátu v kavitě zeolitu ZSM-18

podobnosti geometrie vznikajícího systému a organické látky. Někdy je také nazývána jako „lock and key“ nebo jako „zámek a klíč“ podle enzymatické katalýzy, což naznačuje, že geometrie porézního systému se řídí tvarem organického templátu. Organická látka je v kanálovém systému rotačně i translačně nepohyblivá. Po odstranění organické látky kalcinací si zeolit ponechává geometrický otisk²⁴ organického templátu.

Případů skutečného templátu, v pravém slova smyslu, bylo při syntéze zeolitických molekulových sít popsáno velmi málo. Pravděpodobně nejlepším příkladem, je syntéza zeolitu ZSM-18 (cit.²⁹). Ten byl poprvé syntetizován v roce 1970 s použitím kvartérní amoniové soli (obr. 4). Podle molekulárních výpočtů Sabatera a spol.³⁰, metodou Monte Carlo, je v případě zeolitu ZSM-18 výborná shoda mezi strukturou organické molekuly a tvarem pórů. Výsledky výpočtů ukázaly, že kavita v zeolitu ZSM-18 má stejnou symetrii jako organický templát, který v ní není schopen rotace.

Je zřejmé, že skutečné úloze organických látek v syntéze zeolitů není ještě zcela jasně porozuměno. Přesto je jasné, že použití organických látek v syntéze zeolitů je nezbytné. Pochopení mechanismu syntézy zeolitů včetně vlivu tvaru a velikosti organických látek na geometrii a velikost vznikajícího porézního systému by umožnilo připravovat zeolity navržené optimálně pro katalytickou reakci. Syntéza takových materiálů představuje jeden z hlavních cílů moderní zeolitické chemie.

4. Vliv anorganických kationtů

Nejen přítomnost organických látek v syntéze zeolitů, ale také typ anorganických kationtů, může výrazně ovlivnit strukturu vznikajícího porézního materiálu. Úloha anorganických iontů, solvatovaných v syntézní směsi, spočívá v tvorbě prekursorů krystalizačních zárodků³¹. V prekurzorech dochází k částečnému nahrazení vody z koordinační sféry anorganického iontu křemičitanovými nebo hlinitokřemičitanovými polymery různého složení. Kombinací organické látky a anorganického kationtu lze pak dospět k různým strukturám zeolitů. Příkladem může být použití tetraethylamonných kationtů v kombinaci se sodnými ionty, za vzniku trojrozměrného zeolitu Beta, avšak v přítomnosti draselných kationtů vzniká jednorozměrná struktura ZSM-12 (cit.³²).

Velkou pozornost v poslední době přitáhl vznik několika nových struktur (označovány ITQ), které vznikají, pokud jsou v syntézním gelu přítomny germaniové ionty. Charakteristickým znakem těchto struktur jsou druhotné stavební jednotky ve tvaru krychle (D4R – double-four-ring). Obecně jsou čtyřčlenné jednotky méně energeticky výhodné než běžné druhotné stavební jednotky zeolitů, jako jsou pětičlenné a větší jednotky (obr. 1). Teoretické výpočty potvrdily výsledky experimentů, ukazujících přednostní umístění atomů germania v D4R. Skutečnost, že přítomnost germaniových kationtů v uzlových pozicích zvyšuje stabilitu D4R, byla vysvětlena na základě větší ohebnosti GeO_4 (díky většímu iontovému charakteru vaz-

by GeO) ve srovnání s SiO₄ (cit.³³). Kromě stabilizace druhotných jednotek D4R ovlivňuje přítomnost germaniových iontů také kinetiku krystalizace. Např. při přípravě zeolitu ITQ-7 je možné zkrátit syntézní čas z 12 dní na 12 hodin³⁴. V přítomnosti germania jsou s větší účinností zabudovávány do struktury i jiné atomy např. Ti (cit.³⁵).

5. Nové strukturální typy zeolitů

V posledních letech je velké úsilí věnováno přípravě zeolitických struktur s většími rozměry kanálového systému než 10 Å. Cílem je zpřístupnit aktivní centra zeolitů větším molekulám, které by mohly podléhat katalytickým reakcím, což by mělo velký význam zejména při přípravě chemických specialit a v palivářském a rafinačním průmyslu. Dodnes se podařilo připravit zeolit s maximálním rozměrem póru přibližně 10 Å (14 UA, CIT-5, UTD-1). U zeotypů bylo dosaženo velikosti póru 14 Å (JDF-20). Následuje přehled nově připravených širokopórních a extra širokopórních zeolitických struktur.

5.1. Trojrozměrné struktury zeolitů, izomorfní substituce germania

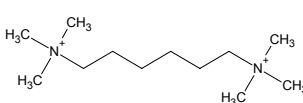
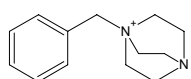
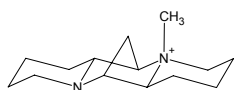
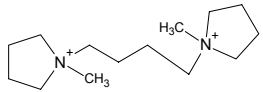
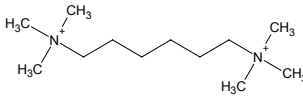
Zeolity s trojrozměrnou strukturou usnadňují difúzi relativně velkých molekul do a z vnitřních prostor zeolitu, a zamezují blokaci pórů. Navzdory značným syntézním

úspěchům v posledních letech, zeolit Beta je jediným komerčně využívaným zeolitem s trojrozměrným systémem širokopórního zeolitu (tři dvanáctičetné kanály o rozměrech 5,5 × 5,5 Å a 2 × 7,6 × 6,4 Å), který může být přímo syntetizován s poměrem Si/Al vyšším než pět. Několik nových trojrozměrných struktur (ITQ-13 (cit.³⁶), ITQ-17 (cit.³⁷), ITQ-21 (cit.³⁸), ITQ-22 (cit.³⁹), ITQ-24 (cit.⁴⁰)) se podařilo připravit skupinou A. Cormy a to vhodnou kombinací SDA a izomorfní substitucí křemíku za germanium. Jejich přehled, použitá organická molekula, rozměry kanálového systému a molární složení reakční směsi jsou uvedeny v tabulce III.

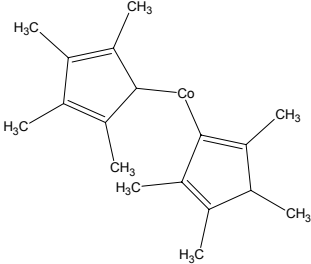
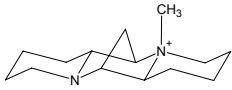
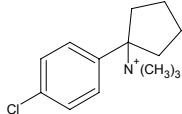
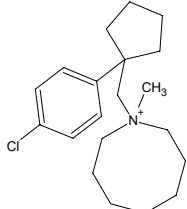
5.2. Zeolity se 14 UA

V poslední době bylo syntetizováno několik zeolitických materiálů, jejichž vstupní okna do kanálového systému jsou tvořena více než dvanácti uzlovými atomy UTD-1 (cit.²⁸), CIT-5 (cit.⁴¹), SSZ-53 (cit.⁴²), SSZ-59. V tabulce IV jsou uvedeny jejich základní charakteristiky. Jejich komerční využití je však limitováno jejich jednorozměrnou strukturou. K přípravě materiálů s většími póry zatím vedly dva postupy: použití fluoridového prostředí místo hydroxidového⁴³ a použití kombinace germaniových a křemičitanových iontů jako strukturálních atomů. Fluoridové ionty hrají roli strukturálně řídicího činidla, zatímco germaniové stabilizují díky menšímu napětí vazby Ge-O vznikající strukturu (viz. kapitola 4). Letos se podařilo nezávisle připravit dva nové dvojrozměrné extra široko

Tabulka III
Přehled zeolitů syntetizovaných za přítomnosti GeO₂ v reakčním gelu

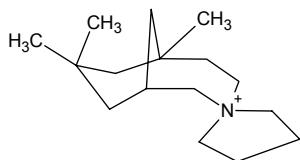
Organický templát	Zeolit	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]	Chemické složení	Lit.
	ITQ-13	3D	9 10 10	4,0 × 4,9 4,8 × 5,7 4,7 × 5,1	(1-x) SiO ₂ : x GeO ₂ : 0,28 SDA : 0,56 HF : 7 H ₂ O	31
	ITQ-17	3D	12 12	2 × 6,2 × 6,6 6,3 × 6,3	0,666 SiO ₂ : 0,333 GeO ₂ : 0,5 SDA : 0,56 HF : 7 H ₂ O	32
	ITQ-21	3D	3 × 12	7,4 × 7,4 Dutina 11,8	0,67 SiO ₂ : 0,33 GeO ₂ : 0,50 SDA : 0,50HF : 20 H ₂ O 0,91 SiO ₂ : 0,09 GeO ₂ : 0,02 Al ₂ O ₃ : 0,50 SDA : 0,50HF : 3 H ₂ O	33
	ITQ-22	3D	12	6,66 × 6,66	0,66 SiO ₂ : 0,33 GeO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,25 SDA : 15 H ₂ O	34
	ITQ-24	3D	12 12 10	7,7 × 5,6 7,2 × 6,2 4,8 × 5	5 SiO ₂ : 1,0 GeO ₂ : 0,50 SDA : 0,15 Al ₂ O ₃ : 1,5 SDA : 30 H ₂ O	35

Tabulka IV
Základní charakteristiky zeolitů se 14UA

Organický templát	Zeolit	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]
	UTD-1 DON	1D	14	7,5 x 10,0
	CIT-5 CFI	1D	14	7,2 x 7,5
	SSZ-53	1D	14	8,8 x 6,5
	SSZ-59 SFN	1D	14	8,8 x 6,5

porézní zeolity IM-12 (cit.⁴⁴) a ITQ-15 (cit.⁴⁵) ve dvou světových laboratořích. Oba zeolity byly připraveny s germaniem nebo jako čisté hlinitokřemičitany a k jejich syntéze byly použity následující templáty: (6R, 10S) azoniaspiro[4,5]dekanové kationty (IM-12) a 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kationt (ITQ-15). Podrobná krystalografická analýza prokázala, že oba připravené zeolity patří ke stejnému strukturnímu typu UTL.

IM-12. Germaniumhlinitokřemičitan je připravován v hydroxidovém prostředí za přítomnosti (6R, 10S) azoniaspiro[4,5]dekanových kationtů jako strukturně řídicí molekuly. Dvojměrný systém je tvořen dvanácti



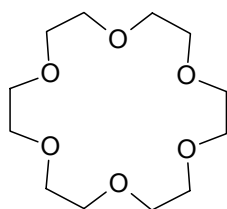
Obr. 5. 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kation

(8,5 × 5,5 Å) a čtrnácti (9,5 × 7,1 Å) četnými kanály.

ITQ-15. Dvojměrný kanálový systém se skládá ze 14četných (10,0 × 6,7 Å) a 12četných (8,4 × 5,8 Å) protínajících se kanálů. Hlinitogermanokřemičitan je syntetizován v hydroxidovém prostředí a strukturně řídicí látkou je 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kationt (obr. 5).

5.3. Klatrát MCM-61

MCM-61 (cit.⁴⁶) je hlinitokřemičitanový klatrát, jehož příprava vyžaduje přítomnost 18-crown-6 etheru (obr. 6.) jako strukturně řídicí látky. Obsahuje otevřenou porézní strukturu, která se skládá z deseti šestičlenných kruhů a dvanácti čtyřčlenných kruhů, které vytvářejí velké osmnáctičetné dutiny o velikosti 11 × 5 Å, ve kterých je umístěna 18-crown-6 etherová molekula. Volný objem vnitřní molekuly je 480 Å, což je zatím největší ze všech hlinitokřemičitanových klatrasilů. Ačkoliv tento materiál nemá přístupnou porézní strukturu/vnitřní objem, jeho ojedinělá struktura má důležitý důsledek z pohledu přípravy extra široce porézních zeolitů. 18-crown-6 etherové komplexy daly za vznik více strukturám, obsahujícím velké vnitřní



Obr. 6. 18-crown-6 ether

kavity (EMT, FAU, KFI). Crown ethery jsou téměř planární⁴⁷, klíčovou rolí ve vytváření materiálů, které ve své struktuře obsahují velké dutiny, je jejich organizace a nabalování během syntézy. Kdyby se např. podařilo, aby se k sobě nakupily lineárně a ne hexagonálně, bylo by možné připravit jednodimensionální extra široko porézní materiál.

5.4. Nové typy zeotypů

Otevřená struktura zeotypů vytváří rozsáhlý povrch s úzkou distribucí pórů. Důsledkem jsou zajímavé selektivní vlastnosti zeotypů. Několik nových zinkokřemičitanů (VPI-8, cit.⁴⁸, VPI-9, cit.⁴⁹), borokřemičitanů (RUB-13, cit.⁵⁰) gallokřemičitanů (TSG-1, cit.⁵¹) se podařilo připravit v posledních dvou letech. Využití těchto materiálů je však omezeno jejich malou tepelnou stabilitou. Pro názornost jsou uvedeny dva příklady nových materiálů. Gallokřemičitan ECR-34, cit.¹³, je zajímavý přítomností 18členného kanálu ve struktuře. Hlinitofosforečnan SSZ-51 (cit.⁵²) vykazuje nezvykle vysokou tepelnou stabilitu (do 800 °C).

ECR-34 je připravován ze směsi alkalických kovů, které obsahují tetraethyl ammoniové kationty (TEA). Pokud je v syntézním reakčním gelu nedostatečná koncentrace některého z kationtů není možné připravit ECR-34. Například nedostatečná koncentrace draslíku vede ke vzniku faujasitu nikoli ECR-34. ECR-34 je jediný gallosilikát se střední velikostí pórů mezi 12 a 14 četnými zeolity (7–9 Å) a 18 četným kanálem o velikosti pórů 10 Å.

SSZ-51. Je tvořen dvojrozměrným kanálovým systémem. Osmičlenný kanál o rozměrech 3,7 × 3,7 Å je kolmý na dvanáctičlenný s póry o velikosti 6,7 × 6,9 Å. Syntéza SSZ-51 probíhá ve fluoridovém prostředí.

6. Katalytické vlastnosti nových typů zeolitů

Mezi nejdůležitější vlastnosti zeolitů, s ohledem na jejich využití v katalytických procesech, je přítomnost kyselých center. Pro katalýzu je vyžadována dostatečná koncentrace center Lewisovského a Brønstedovského charakteru. Nové strukturní typy zeolitů byly testovány v dealkylačních a krakovacích reakcích.

Výhoda kanálového systému zeolitu ITQ-15, který je kombinací širokoporézního 12členného kanálu a extra širokoporézního 14členného byla ověřena dealkylační reakcí triiso-

Tabulka V

Kinetické rychlostní konstanty pro dealkylaci TIPB a DIPB pro katalyzátory ITQ-15 a UTD-1

Zeolit	K_{DIPB} [$\text{g g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	K_{TIPB} [$\text{g g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
UTD-1	5,5	9,9
ITQ-15	8,8	9,5

Tabulka VI

Aktivita a selektivita zeolitů ITQ-21, Beta a USY pro katalytické krakování

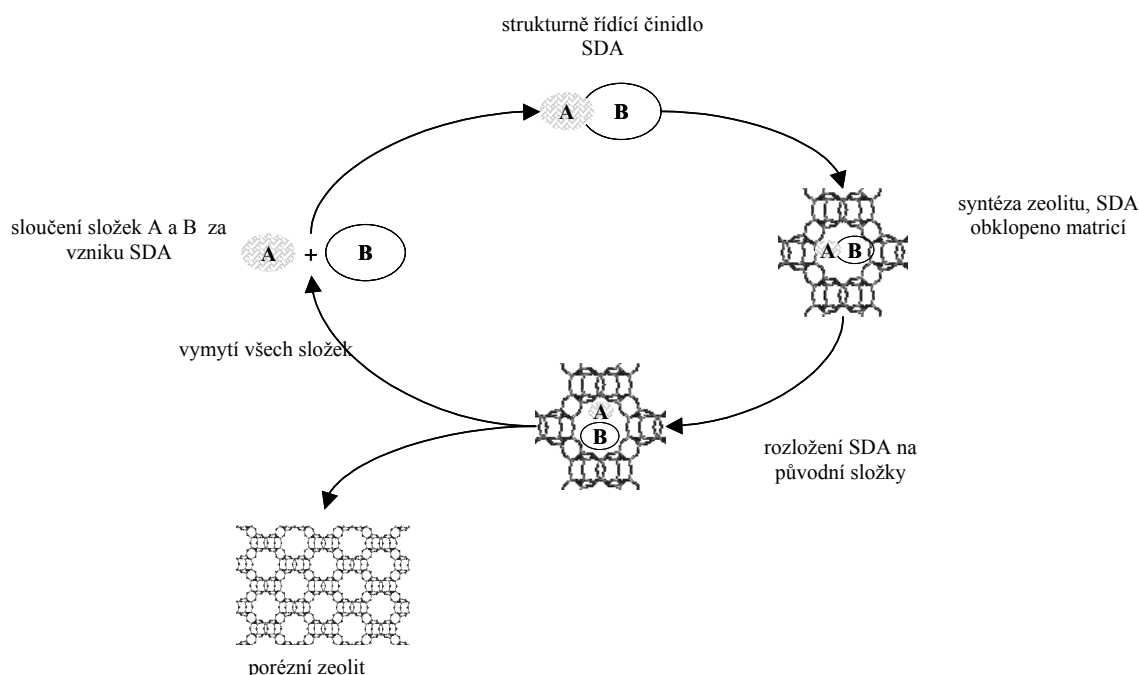
Produkt	Zeolit		
	ITQ-21	Beta	USY
Konverze, %	72,5	53,9	68,0
Výtěžek benzínu, %	30,8	27,8	39,2
Výtěžek nafty, %	12,0	9,2	13,9
Výtěžek propylenu, %	6,0	5,8	3,5
Výtěžek olefinů, %	11,6	14,8	14,0
Oktanové číslo	89,9	88,2	86,9
Cetanové číslo	85,0	83,9	82,4

propylbenzenu (TIPB) a diisopropylbenzenu (DIPB)⁴⁵. Zatímco molekula TIPB může snadno difundovat 14členným kanálem, je příliš rozměrná pro 12členný kanál. DIPB může difundovat oběma kanály. Pro srovnání byly změřeny kinetické konstanty a srovnány pro UTD-1 (tabulka V). Hodnoty kinetických konstant pro difuzi TIPB jsou prakticky stejné pro oba materiály. Rychlost dealkylace DIPB je vyšší pro ITQ-15, protože molekula může difundovat oběma kanály.

Aktivita ITQ-21 pro krakovací reakce⁵³ byla studována ve srovnání s průmyslově používanými katalyzátory – USY A BETA (tabulka VI). Katalytická aktivita ITQ-21 byla vyšší než pro oba užívané katalyzátory.

7. Nová metoda syntézy zeolitů

Je zřejmé, že nynější metody syntézy zeolitů vyžadují použití organických templátů, které jsou finančně velmi nákladné. Poté, co je zeolitická struktura vytvořena, je potřeba uvolnit kanálový systém obsahující organické molekuly. To se provádí kalcinací za vysokých teplot. Vysoká teplota (až 600 °C) však zničí organický templát, který je nejdražší složkou syntézy a navíc uvolněná energie a vodní pára vzniklá spálením může zapříčinit částečné nebo úplné zhroutení struktury. Za těchto okolností se jako více než zajímavá jeví nová metoda Davise a spol.⁵⁴ publikovaná v roce 2003. Organický templát pro syntézu zeolitu ZSM-5 obsahuje cyklickou ketalovou skupinu, která je změnou pH rozložena uvnitř zeolitu. Rozklad umožní, že části rozloženého organického templátu mohou



Obr. 7. Princip metody recyklovatelných templátů

být odstraněny bez kalcinace a opětovně rekombinují na původní organický templát.

Popis metody recyklovatelného templátu (obr. 7.):

- sloučení dvou složek A a B za vytvoření kovalentních a nekovalentních vazeb za vzniku organického templátu. Vzniklý templát musí být stabilní v prostředí, při kterém se tvoří zeolit (vysoké pH),
- kolem organického templátu vzniká krystalická struktura zeolitu, která uvnitř vězní organickou složku,
- rozložení organické látky na dvě původní složky změnou pH (tak, aby se zároveň nezničila struktura zeolitu, promývání roztokem s nízkým pH),
- vymytí všech částí organických složek,
- rekombinace složek na templát.

8. Závěry

Potenciál zeolitů pro moderní chemický průmysl je nesporný. V souvislosti s tím vyvstává požadavek na syntézu materiálů s přesně definovanou strukturou (materiál „ušíť“ na míru požadavkům při budoucí syntéze) a materiálů, které dovolí procházet i rozměrnějším molekulám ($> 10 \text{ \AA}$) kanálovými strukturami. Úspěšnou metodou, jak splnit tyto nároky, se ukazuje být použití vhodných organických nebo anorganických molekul (nebo jejich kombinace), vstupujících do syntézy, jako hlavní

prvek rozhodující o struktuře vznikajícího materiálu. Molekuly svým tvarem a rozměry určují tvar kanálů, jejich vzájemnou orientaci a velikost vznikajících dutin. Příprava těchto struktur určujících molekul, je obecně finančně nákladná. Při samotné syntéze zeolitického materiálu přitom dochází k jejich destrukci s nemožností dalšího použití. To se jeví jako nedostatek pro jejich budoucí využití v průmyslových aplikacích. Jednou z možností, jak tento nedostatek vyřešit, je použití tzv. recyklovatelných templátů. Ty se v průběhu samotné syntézy neznehodnocují kalcinací, ale pouze se změnou prostředí rozloží na složky, které po vymytí z krystalického materiálu opětovně rekombinují na znovu využitelný templát.

Závěrem lze konstatovat, že ačkoli byla pokořena hranice 12 UA a v posledních letech se podařilo připravit několik nových typů zeolitů a zeotypů se 14 UA a kavitami většími než 8 \AA (CIT-5, SSZ-53, SSZ-59, ITQ-12, IM-12), jejich příprava je zatím velmi drahá a v brzké době nelze očekávat jejich průmyslové využití.

I přes veškerou snahu vědců zůstává role organických látek v syntéze zeolitů stále úplně neosvětlena stejně jako mechanismus syntézy zeolitů. To skýtá neomezené možnosti dalšího výzkumu a nalezení dalších neobjevených struktur.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury Akademie věd České republiky (B4040402) a Grantové agentury České republiky (104/05/0192).

LITERATURA

1. Armor J. N.: Appl. Catal., A 222, 407 (2001).
2. Corma A.: J. Catal. 216, 298 (2003).
3. Ono Y.: J. Catal. 216, 406 (2003).
4. Hölderich W. F.: Appl. Catal., A 113, 115 (1994).
5. Armor J. N.: Appl. Catal., A 222, 91 (2001).
6. Attfield M. P.: Science Prog. 85, 319 (2002).
7. Weutkamp J.: Solid State Ionics 131, 175 (2000).
8. Santilli D. S., Zones S. I.: Catal. Lett. 7, 383 (1990).
9. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
10. Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J., Crowder C.: Nature 331, 698 (1988).
11. Cundy C. S., Cox P. A.: Chem. Rev. 103, 663 (2003).
12. Cgeetham T., Fjellvag H., Gier T. E., Kongshaug K. O., Lillerud K. P., Stucky G. T.: Stud. Surf. Sci. Catal. 135, 788 (2001).
13. Strohmaier K. G., Vaughan D. E. W.: J. Am. Chem. Soc. 125, 16035 (2003).
14. Richardson J. W., Vogt E. T. C.: Zeolites 12, 13 (1992).
15. Esterman M., McCusker L. B., Baerlocher Ch., Merrouche A., Kessler H.: Nature 352, 320 (1991).
16. Yang G., Sevov S. C.: J. Am. Chem. Soc. 121, 8389 (1999).
17. Davis M. E., Microporous Mesoporous Mater. 21, 173 (1998).
18. Čejka J., Wichterlová B.: Catal. Rev. 44, 375 (2002).
19. Wilson S. T., Lok B.M., Messina C. A., Cannan C. A., Flanigen E. M.: J. Am. Chem. Soc. 104, 1146 (1982).
20. Čejka J., v knize: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, str. 1623. Marcel Dekker, New York 2004.
21. Gábová V., Dědeček J., Čejka J.: Chem. Commun. 2003, 1196.
22. Morris R. E., Weigel S. J.: Chem. Soc. Rev. 26, 309 (1997).
23. Burkett S. L., Davis M. E.: Chem. Mater. 7, 920 (1992).
24. Davis M. E., Lobo R. F.: Chem. Mater. 4, 756 (1992).
25. Barrer R. M.: Zeolites 1, 130 (1981).
26. Hong S. B., Cho H. M., Davis M. E.: J. Phys. Chem. 97, 1622 (1993).
27. Lobo R. F., Davis M. E.: J. Am. Chem. Soc. 117, 3764 (1995).
28. Lobo R. F.: J. Am. Chem. Soc. 119, 8474 (1997).
29. Lawton S. L., Ciric J., Kokotailo G., Acta Crystallogr. 41, 1683 (1985).
30. Sabater M. J., Sastre G.: Chem. Mater. 13, 4520 (2001).
31. Barrer R. M., v knize: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, str. 152. Academic Press, London 1982.
32. Barrer R. M., v knize: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, str. 164. Academic Press, London 1982.
33. Zicovich-Wilson C. M., Corma A.: J. Phys. Chem., B 10, 4134 (2000).
34. Diaz-Cabanas M. J., Villaescusa L. A., Cambor M. A.: Chem. Comm. 2000, 761.
35. Corma A., Diaz – Cabanas M. J., Domine M. E., Rey F.: Chem. Comm. 2000, 1725.
36. Vidal-Moya J. A., Blasco T., Rey F., Corma A., Puche M.: Chem. Mat. Commun. 2003.
37. Corma A., Navarro M. T., Rey F., Rius J., Valencia S.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 40, 2277 (2001).
38. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F.: Chem. Commun. 2003, 1050.
39. Corma A., Rey F., Valencia S., Jorda J. L., Rius J.: Nature Mater. 2, 493 (2003).
40. Castaneda R., Corma A., Forne V.: J. Am. Chem. Soc. 125, 7820 (2003).
41. Wagner P., Yoshikawa M., Lovallo M., Tsuji K., Taspatis M., Davis M. E.: Chem. Commun. 1997, 2179.
42. Burton A., Elomari S., Chen C. Y., Harris T. V., Vitoratos E. S.: *Proceedings of 14th International Zeolite Conference*, str. 126. Cape Town, South Africa 2004.
43. Guth J. L., Kessler H., Wey R.: Stud. Surf. Sci. Catal. 28, 121 (1986).
44. Paillaud J. L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N.: Science 304, 990 (2004).
45. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F., Nicopoulus S., Boulahya K.: Chem. Commun. 2004, 1356.
46. Shantz F. D., Burton A., Lobo R. F., Microporous Mesoporous Mater. 31, 61 (1999).
47. Baerlocher C., McCusker L. B., Chiappetta R.: Microporous Mesoporous Mater. 2, 269 (1994).
48. Cambor M. A., Yoshikaw M., Zones S. I., Davis M. E.: Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 40, 294 (1996).
49. McCusker L. B., Grosse-Kunstleve R. W., Baerlocher C., Yoshikawa M., Davis M. E.: Microporous Mater. 6, 295 (1996).
50. Vortmann S., Marler B., Gies H., Daniels P.: Microporous Mater. 4, 111, (1995).
51. Lee Y., Kim S. J., Wu G., Parise J. B.: Chem. Mater. 11, 879 (1999).
52. Morris R. E., Burton A., Bull L. M., Zones S. I.: Chem. Mater. 16, 2844 (2004).
53. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Martinez-Triguero J., Rey F., Rius J.: Nature 418, 514 (2002).
54. Lee H., Zones S. I., Davis M. E.: Nature 425, 385 (2003).

G. Košová (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Influence of Organic and Inorganic Molecules in Zeolite Synthesis**

This paper provides basic information on the structure and synthesis of novel zeolite molecular sieves. Special attention is paid to the function of organic and inorganic molecules in the zeolite synthesis. Description of new types of synthetic zeolitic microporous materials is provided. New methods of zeolite synthesis are described.