

NEDELJKO ČEGAR
JELENA
PENAVIN-ŠKUNDRIĆ
BRANKO ŠKUNDRIĆ
RADA PETROVIĆ

Tehnološki fakultet,
Banja Luka,
Republika Srpska,
Bosna i Hercegovina

NAUČNI RAD

547.262+66.097:661.183.6

KATALITIČKA KONVERZIJA ETANOLA NA H-Y ZEOLITU

U radu je ispitana katalitička aktivnost H-forme sintetskog zeolita Na-Y prema brzini konverzije etanola u gasnoj fazi u statičkom sistemu. Pri konverziji etanola na sintetskom zeolitu Na-Y u temperaturnom intervalu 550–630 K u kojem se reakcija odvija optimalnom brzinom nastaje eten i dietiletar u približno istoj količini.

Nakon prevođenja Na-Y zeolita u H-formu njegova katalitička aktivnost se izuzetno povećala, tako da se reakcija odvija pri znatno nižoj temperaturi uz veoma veliko povećanje brzine reakcije uz istovremenu promjenu distribucije produkata reakcije, tako da u nižem temperaturnom području pretežno nastaje dietiletar a u višem favorizovano je nastajanje etena i nakon određenog vremena dolazi do skoro potpune konverzije etanola u eten.

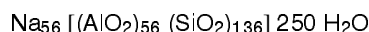
Povećanje katalitičke aktivnosti kao i promjena selektivnosti reakcije na H-Y zeolitu je rezultat uklanjanja katjona Na⁺ u ishodnom Na-Y zeolitu, tako da se dobio kiseli katalizator koji sadrži veći broj kiselih katalitički aktivnih centara i veće jačine u odnosu na Na-Y zeolit.

Sintetski zeoliti su kristalni hidratizirani aluminosilikati čija je kristalna rešetka izgrađena od SiO₄ i AlO₄⁻ tetraedara međusobno povezanih zajedničkim kiseonikovim mostovima u takvom razmještaju da grade trodimenzionalnu mrežu. Zbog negativnog naelektrisanja AlO₄⁻ tetraedara, negativno naelektrisanje aluminosilikatne mreže je kompenzovano ekvivalentnim brojem kompenzacionih katjona. To su uglavnom katjoni Na⁺ kod sintetskog zeolita Y. Građu zeolita karakteriše vrlo otvorena mrežna struktura, sa nizom kanala, šupljina i vrlo finih pora molekularnih dimenzija. Ulaz u tu intrakristalnu zapreminu su otvori reda veličine 0,30–0,90 nm, tako da je pristup u unutrašnjost ograničen na molekule određenih dimenzija.

Zeoliti pokazuju veliku aktivnost u katalitičkim reakcijama, kao što su reakcije polimerizacije, izomerizacije, krekinga i dehidratacije alkohola. Istraživanja su pokazala da se mehanizam ovih reakcija katalizovanih zeolitima objašnjava kiselosti površine katalizatora [1–4]. Kiselost površine zeolita se izražava kao Brønsted-ova i Lewis-ova kiselost. Intermedijarna jedinjenja nastaju reakcijom molekula reaktanta sa kiselim centrima pristupačne površine [5,6]. Pri tome, kiseli centar može da prenese proton sa površine katalizatora na adsorbovanu molekulu reaktanta (Brønsted-ov kiseli centar) ili elektronski par adsorbovane molekule može da uđe u vezu sa elektronefektivnim mjestom čvrste površine (Lewis-ov kiseli centar). Priroda i lokacija aktivnih centara zavise od strukture zeolita, tipa prisutnog katjona kao i od uslova termičke aktivacije [7,8]. Mijenjajući ta svojstva može se do izvjesne mjere modelirati i aktivnost, odnosno kiselost površine zeolita. Savremena fundamentalna istraživanja u katalizi zeolitima su koncentrisana upravo u smislu definisanja katalitički aktivnih centara i tumačenja njihovog fizičko-hemijskog odnosa sa molekulima reagujućih supstanci.

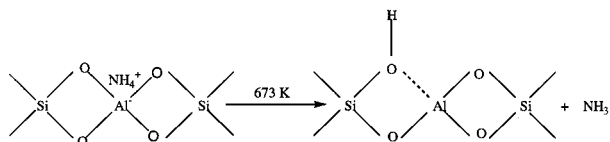
EKSPERIMENTALNI DIO

H-Y zeolit korišten u ovom radu kao katalizator je modifikovana forma sintetskog zeolita Na-Y u čijoj je strukturi dio katjona natrijuma zamjenjen protonima. Polazni zeolit je bio sintetski zeolit Linde SK-40 (NaY) sa odnosom Si/Al = 2,37 firme Linde Division, Union Carbide Corporation. Sastav jedinične ćelije u hidratnoj formi je:



Pripremljena je NH₄, odnosno H-forma Na-Y zeolita jonskom izmjenom katjona Na⁺ sa NH₄⁺ jonima iz rastvora NH₄Cl koncentracije 1,0 mol/dm³. Zatim se NH₄⁺ izmjenjena forma zeolita termički tretira u vakuumu četiri sata na temperaturi 400°C da bi se termičkom dekompozicijom eliminisao NH₃, odnosno NH₄⁺ forma prevela u H-formu.

Termička dekompozicija NH₄⁺ forme može se prikazati šemom:



Kinetika katalitičke konverzije etanola u gasnoj fazi katalizovana H-Y i Na-Y zeolitima je praćena u statičkom sistemu na aparaturi koja je ranije opisana [6]. Analiza gasne smjese tokom reakcije vršena je gasnom hromatografijom, korištenjem dvometarske kolone punjene Porapak S (80–100 mesh). Količina katalizatora u ovim kinetičkim eksperimentima je iznosila 0,10 g, a pri je svakog eksperimenta je termički aktiviran na 400°C u visokom vakuumu od 10⁻⁶ kNm⁻² u toku četiri časa. Rezultati kinetičkih mjerenja su obrađeni po relacijama za reakciju prvog reda.

REZULTATI I DISKUSIJA

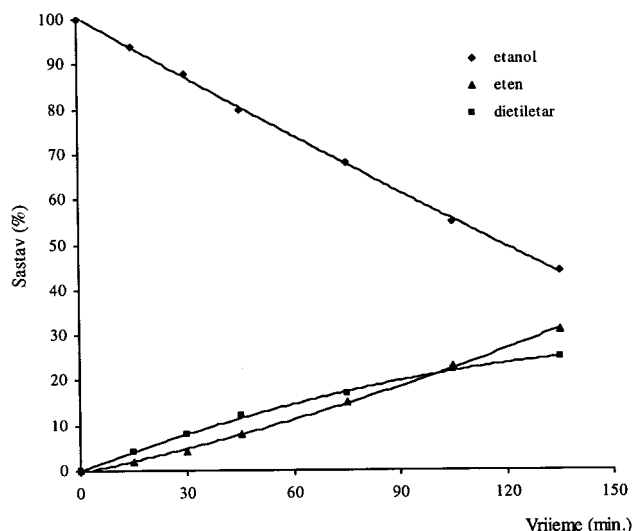
Katalitička dehidratacija etanola je prvo ispitana na ishodnom sintetskom zeolitu Na-Y, na kojem reakcija počinje da se odvija na 550 K. U temperaturnom intervalu 550–650 K dolazi do dehidratacije u eten i dietiletar (slika1).

Rad je saopšten na VI Simpozijumu "Savremene tehnologije i privredni razvoj", Leskovac, Oktobar 21–22, 2005

Adresa autora: N. Čegar, Tehnološki fakultet, Banja Luka, RS Bosna i Hercegovina

Rad primljen: Septembar 12, 2005

Rad prihvaćen: Oktobar 4, 2005



Slika 1. Konverzija etanola na Na-Y zeolitu, $T = 595\text{ K}$
Figure 1. Conversion of ethanol on Na-Y zeolite at 595 K

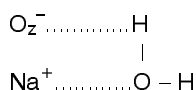
U području nižih temperatura brzina nastajanja di-
etiletera i etena je približno ista sve do reakcione tempe-
rature 600K. Iznad ove temperature distribucija
produkata se naglo pmjera u pravcu nastajanja etena,
tako da poslije 60 minuta, na temperaturi 630K, dolazi
do potpune konverzije u eten (tabela 1).

Tabela 1. Konverzija etanola na Na-Y zeolitu. Sastav reakcine
smjese nakon 60 minuta odvijanja reakcije.
Table 1. Ethanol conversion on Na-Y zeolite. Composition of
the reaction mixture after 60 minutes from the beginning of
the reaction

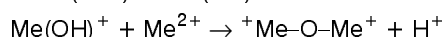
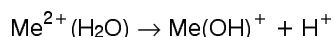
Temperatura / K	570	585	595	610	630
% etanola	90,60	79,80	74,10	46,60	25,80
% dietiletera	6,30	13,05	15,50	14,15	1,20
% etena	3,10	7,15	11,40	39,25	73,00

Poznato je da kiseli katalizatori katalizuju reakciju
dehidracije alkohola prema nastajanju etara i alkena.
Međutim, u snimljenim IR spektrima na površini Na-Y
zeolita nakon aktiviranja na 750 K u visokom vakuumu
ne mogu se dokazati Brönsted-ov kiseli centri. To ne
znači da u našim uslovima aktiviranja zeolit Na-Y nije sa-
državao kisele aktivne centre, naprotiv, postojanje kiselih
aktivnih centara potvrđuje distribucija produkata konver-
zije etanola u našim eksperimentima. Dehidracija nižih
alifatskih alkohola odvija se na slabo i srednje jakim ki-
selim aktivnim centrima na površini katalizatora.

Na-Y zeolit je pokazao određenu aktivnost, koja je
posledica prisutnog elektrostatskog polja između Na^+
katjona i AlO_4^- tetraedara u zeolitnoj kristalnoj rešetki.
Ono je dovoljno jako da može da polarizuje molekule vode
koje su u koordinaciji, odnosno koje su adsorbovane kako
pokazuju IR spektri na Na-Y zeolitu na sledeći način:



Molekule vode su istovremeno adsorbovane jon-
dipol interakcijom sa Na^+ katjonom i vodonikovom ve-
zom za O_z^- kiseonik zeolitne mreže. To znači da ne
dolazi do disocijacije vode nego navedenim mehani-
zmom nastaju slabo kiseli centri, čija jačina zavisi direk-
tno od elektrostatskog potencijala kompezirajućeg
katjona. Međutim, ovo se odnosi samo na uzorke velike
čistoće. Većina uzoraka je parcijalno katjon-deficitarna
zbog hidrolize, odnosno onečišćenja viševalentnim ka-
tjonima kada dolazi do izražaja sijedeći mehanizam nas-
tajanja Brönsted-ovih kiselih centara:



Nakon prevođenja Na-Y zeolita u H-Y zeolit njego-
va katalitička aktivnost u odnosu na konverziju etanola
se izuzetno povećala, tako da se reakcija odvija kod
znatno niže temperature (za oko 100 K) uz izuzetno po-
većanje brzine reakcije ako se brzine uporede na istoj
temperaturi (tabela 2).

Tabela 2. Pregled kinetičkih parametara konverzije etanola na
Na-Y i H-Y zeolitu

Table 2. Review of the kinetic parameters of ethanol conver-
sion on Na-Y and H-Y zeolite

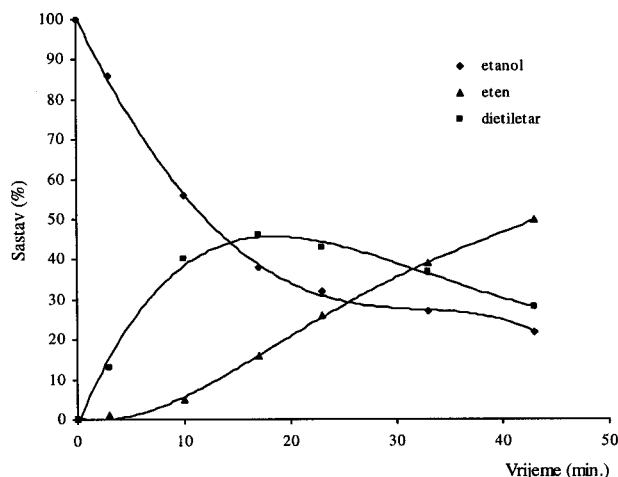
Katali- zator	Tempe- ratura/K	$k/10^{-4}\text{ s}^{-1}$	$v_r/10^{14}\text{ molekula s}^{-1}\text{ m}^{-2}$ kod 500 K	E_a / kJmol^{-1}
Na-Y	585	0,65	0,01	134,91
Na-Y	595	0,99		
Na-Y	610	2,25		
H-Y	460	3,55	31,75	57,17
H-Y	470	4,61		
H-Y	490	9,87		

Termičkim tretiranjem $\text{NH}_4\text{-Y}$ zeolita na 400°C nas-
taju uz otcjepljenje NH_3 novi Brönsted-ovi kiseli centri.
Kod ove temperature je proces deaminacije praktično
završen, a dehidroksilacija površine zeolita je moguća i
svedena je na najmanju mjeru [9], tako da je procesom
prevođenja Na-Y zeolita u H-formu dobijen katalizator
kod kojeg je broj katalitički aktivnih centara izuzetno velik.

Konverzija etanola na H-Y zeolitu je praćena na
temperaturama 460, 470 i 490 K. Dijagram zavisnosti
koncentracije pojedinih sudionika u reakciji od vremena
dat je na slici 2.

Iz dijagrama se vidi da je reakcija slična konseku-
tivnoj reakciji i da od produkata nastaju, u ovom tempe-
raturnom intervalu, osim vode samo eten i dietiletar. U
reakciji eten nastaje intramolekularnom dehidratacijom
etanola, kao i konverzijom dietiletera. Procesom konver-
zije dietiletera nastaje samo voda i eten, a brzina reakci-
je je približno ista kao i kod konverzije etanola.

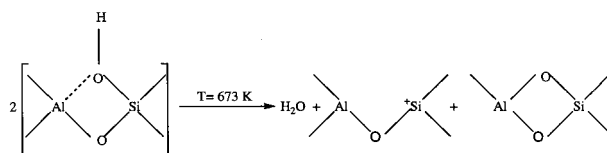
Poznato je da su etri relativno neaktivna jedinjenja,
a raskidanje etarske veze u homogenim sistemima je
moguće u prisustvu koncentrovanih kiselina i pri visokim
temperaturama. Na osnovu toga se može pretpostaviti
da je konverzija dietiletera na H-Y zeolitu posledica



Slika 2. Konverzija etanola na H-Y zeolitu, $T = 490\text{ K}$
 Figure 2. Conversion of ethanol on H-Y zeolite at 490 K

promjene kiselosti katalizatora, odnosno da prevođenje Na-Y zeolita u H-Y zeolit dovodi kako do znatnog povećanja ukupnog broja kiselih aktivnih centara na njegovoj površini tako i do generisanja jačih kiselih centara.

Termičkom aktivacijom H-Y zeolita na 400°C u visokom vakuumu dolazi do gubitka vode. Istovremeno dolazi i do djelimične dehidroksilacije površine, tako da i strukturni kiseonik zeolitne kristalne rešetke odlazi u molekuli vode, pri čemu se određeni broj Brönsted-ovih kiselih centara transformiše u jače Lewis-ove kisele centre. Proces dehidroksilacije površine zeolita i nastanak trikoordiniranog Al atoma, Lewis-ovog kiselog centra i Si atoma koji nosi pozitivno naelektrisanje može se predstaviti šemom:



ZAKLJUČCI

Prevođenjem izvorne forme zeolita Y u H-formu, njegova katalitička aktivnost u odnosu na konverziju etanola se izuzetno povećala tako da se reakcija odvija kod znatno niže temperature i uz znatno povećanje brzine reakcije.

Termičkom aktivacijom H-Y zeolita na 400°C u visokom vakuumu došlo je do djelimične dehidroksilacije površine zeolita, pri čemu je jedan broj Brönsted-ovih kiselih centara transformisan u Lewis-ove kisele centre, a što je dovelo do promjene u distribuciji produkata konverzije etanola, tako da u nižem temperaturnom području pretežno nastaje dietiletar a u višem je favorizovano nastajanje etena.

LITERATURA

- [1] P. Salvador, W. Klading, J. Chem. Faraday Trans. **73** (1977) 1153.
- [2] R. Rudham, A. Stockmell, Catalysis, **1** (1977) 87.
- [3] P. Dejaifve, I.C. Vedrine, V. Bolis, E.G. Derouane, J. Catal., **63** (1980) 331.
- [4] P.A. Jacobs, "Carboniogenic Activity of Zeolites", Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [5] N. Čegar, B. Škundrić, M. Španić, J. Penavin, Kem. Ind., **37** (1988) 381.
- [6] B. Škundrić, M. Španić, N. Čegar, Z. Phys. Chem. N. F., **132** (1982) 93.
- [7] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, J. Catal., **26** (1972) 121.
- [8] N. Čegar, B. Škundrić, J. Penavin, Glas. hem. i tehn. RS **37** (1995) 21.
- [9] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **75** (1979) 883.

SUMMARY

CATALYTIC CONVERSION of ETHANOL on HY ZEOLITE

(Scientific paper)

Nedeljko Čegar, Jelena Penavin-Škundrić, Branko Škundrić, Rada Petrović
 Faculty of Technology, Banja Luka, Republic Srpska, Bosnia and Herzegovina

The catalytic activity of the H-form of synthetic zeolite NaY was examined in this study. The catalytic activity was determined according to the rate of ethanol conversion in a gas phase in the static system.

In the conversion of ethanol on synthetic NaY zeolite at 585, 595, and 610 K, on which the reaction develops at an optimal rate, ethene and diethyl ether are evolved in approximately the same quantity.

After transforming the NaY zeolite into the H-form, its catalytic activity was extremely increases so, the reaction develops at a significantly lower temperature with a very large increase in the reaction rate. The distribution of the products also changes, so that at lower temperatures diethyl ether is evolved in most cases, and the development of ethene is favored at higher ones, and after a certain period of time there is almost complete conversion of ethanol into ethene.

The increase in catalytic activity, as well as the change of selectivity of conversion of ethanol on the H-form of zeolite, is the result of removing Na^+ cations in the NaY zeolite, so that more acidic catalyst is obtained, which contains a number of acidic catalytically active centers, as well as a more powerful one compared to the original NaY zeolite.

Key words: Zeolite • HY • Catalyst
 • Conversion • Ethanol •

Ključne reči: Zeolit • HY •
 Katalizator • Konverzija • Etanol •