

NATURALNE KRZEMIANY WARSTWOWE JAKO MATERIAŁY DO SYNTEZY KATALIZATORÓW DLA PROCESU DeNO_x

Naturalne krzemiany warstwowe stanowią niezwykle interesujący surowiec do syntezy katalizatorów i adsorbentów. Jest to spowodowane, z jednej strony, ich stosunkowo łatwą dostępnością w postaci licznych złóż. Z drugiej strony, ogromna różnorodność tych minerałów, zarówno pod względem składu chemicznego, jak i struktury, oraz wiele już opracowanych metod ich modyfikacji pozwala na zaprojektowanie na ich bazie katalizatorów i adsorbentów o ściśle określonych własnościach. W opracowaniu tym zostanie omówiona struktura wybranych krzemianów warstwowych oraz metody ich funkcjonalizacji dla potrzeb katalizy, ze szczególnym uwzględnieniem procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (DeNO_x).

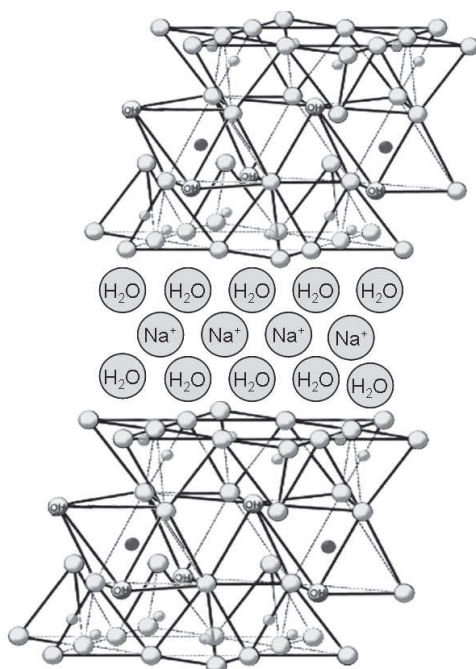
1. Wstęp

Tlen i krzem to dwa najbardziej rozpowszechnione w przyrodzie pierwiastki. Dlatego nie jest zaskoczeniem istnienie bardzo licznej grupy minerałów, często nazywanej krzemianami, w których stanowią one główne składniki. Krzem w takich minerałach występuje w postaci tetraedrów $[\text{SiO}_4]^{4-}$, które łącząc się za pośrednictwem tlenu, tworzą złożone strukturalnie układy dwu- i trójwymiarowe. Glin, który zajmuje trzecią pozycję pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie, również jest składnikiem bardzo wielu minerałów. W odróżnieniu od krzemu może on występować zarówno w koordynacji oktaedrycznej $[\text{AlO}_6]^{9-}$ (np. w montmorylonicie), jak i tetraedrycznej $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (np. w zeolitach). Krzemiany warstwowe stanowią grupę minerałów o strukturze lamelarnej, w których głównymi składnikami warstw są wymienione powyżej pierwiastki. Dodatkowo, warstwy tych minerałów mogą zawierać inne składniki np. magnez i żelazo. W zależności od struktury oraz składu chemicznego minerały warstwowe mogą wykazywać różne własności (np. własności jonowymienne, własności kwasowe, pochłanianie wody oraz pęcznienie). Dzięki tym własnościom krzemianów warstwowych możliwe są ich modyfikacje mające na celu uzyskanie efektywnych katalizatorów i adsorbentów. Dotychczasowe prace badawcze koncentrowały się na interkalacji krzemianów warstwowych różnego typu podpórkami tlenkowymi (np. Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2) oraz ich modyfikacji kwasowej. W przypadku pierwszej z wy-

miennych metod możliwe jest przekształcenie krzemianów warstwowych w wysokopowierzchniowe materiały o jednorodnej strukturze mikro lub mezoporowatej. W zależności od rodzaju użytego krzemianu warstwowego oraz metody jego modyfikacji możliwe jest uzyskanie struktury podpieranej o zróżnicowanej stabilności termicznej. Z kolei modyfikacja kwasowa, która jest znacznie tańszą metodą modyfikacji krzemianów warstwowych, również prowadzi do zwiększania ich powierzchni właściwej i porowatości, jednakże w tym przypadku uzyskane materiały wykazują dużą heterogeniczność pod względem rozmiarów porów. W kolejnych rozdziałach zostanie omówiona struktura wybranych krzemianów warstwowych oraz metody ich modyfikacji dla potrzeb katalizy i adsorpcji.

2. Struktura krzemianów warstwowych

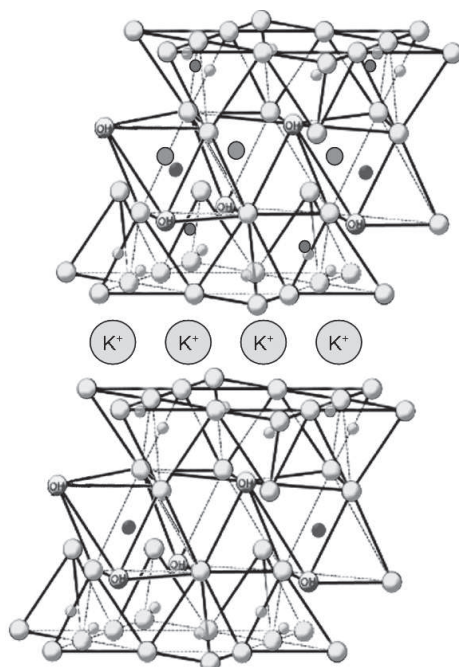
Na rysunku 1 zaprezentowano strukturę montmorylonitu, który jest przedstawicielem naturalnych krzemianów warstwowych należącym do grupy minerałów ilastych. Montmorylonit zbudowany jest z warstw glinokrzemianowych. Każda warstwa montmorylonitowa złożona jest z oktaedrycznej podwarstwy glinotlenowej znajdującej się pomiędzy dwoma tetraedrycznymi podwarstwami krzemotlenowymi. Dlatego montmorylonit jest zaliczany do krzemianów warstwowych o strukturze warstw 2:1 (2 podwarstwy tetraedryczne i 1 podwarstwa oktaedryczna). Należy zwrócić uwagę, że dla całkowitej kompensacji ładunku warstw jedynie 2/3 pozycji oktaedrycznych powinna być zajęta przez kationy Al^{3+} . Dlatego montmorylonit należy do grupy minerałów dioktaedrycznych. W montmorylonitach część jonów Al^{3+} w pozycjach oktaedrycznych jest obsadzona poprzez kationy Mg^{2+} , co powoduje pojawienie się w warstwach tego minerału nadmiarowego ładunku ujemnego. Ładunek ten jest kompensowany poprzez kationy (np. Na^+ , Ca^{2+}), które wraz z cząsteczkami wody znajdują się w przestrzeniach międzywarstwowych. Kationy te można stosunkowo łatwo podstawić innymi kationami stosując metodę wymiany jonowej.



Rys. 1. Struktura montmorylonitu.

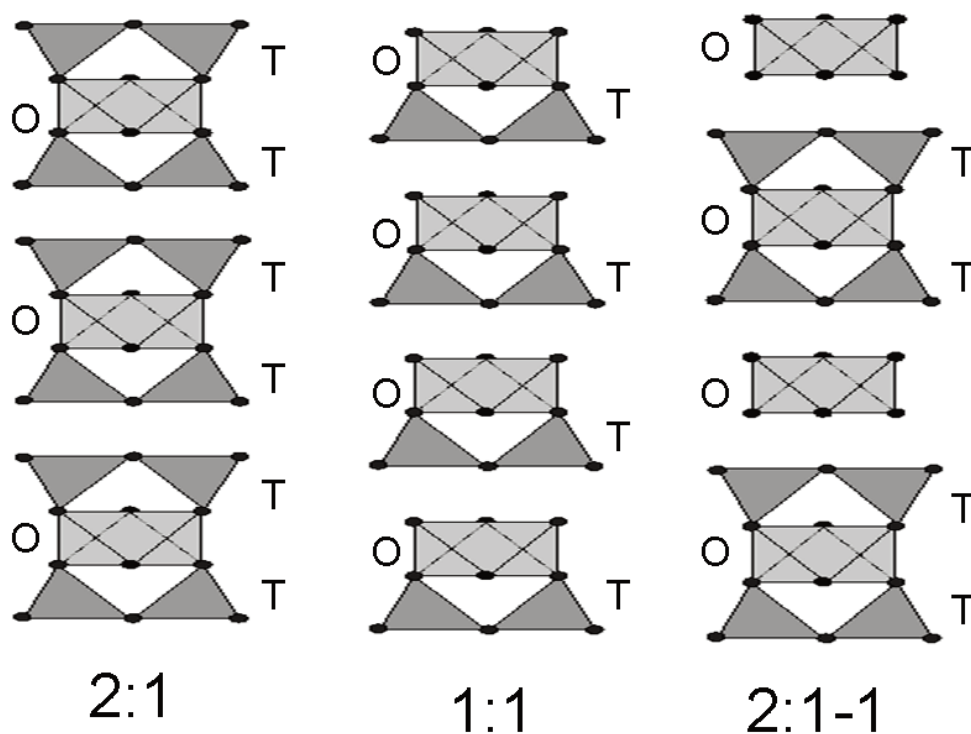
Jak już wspomniano powyżej montmorylonit należy do grupy minerałów dioktaedrycznych o strukturze warstw 2:1. Istnieją minerały, w których w pozycjach oktaedrycznych znajdują się kationy dwuwartościowe (np. Mg^{2+}) i wtedy dla całkowitej kompensacji ładunku warstw ko-

nieczne jest obsadzenie takimi kationami wszystkich luk oktaedrycznych. Takie krzemiany warstwowe zaliczamy do grupy minerałów trioktaedrycznych. Przykładem takiego minerału jest flogopit, w którym pozycje oktaedryczne warstw są obsadzone kationami Mg^{2+} , a część jonów Si^{4+} w podwarstwach tetraedrycznych jest podstawiona jonami Al^{3+} . Modelowa struktura flogopitu została zaprezentowana na rysunku 2. Podstawienie części jonów Si^{4+} kationami Al^{3+} w podwarstwach tetraedrycznych powoduje, że warstwy minerału wykazują nadmiarowy ładunek ujemny, który jest kompensowany poprzez kationy metali zlokalizowane w przestrzeniach międzywarstwowych. W odróżnieniu od montmorylonitów kationy te są bardzo mocno stabilizowane w przestrzeniach międzywarstwowych i dlatego ich podstawienie innymi jonami jest bardzo utrudnione. Tak duża energia stabilizacji kationów międzywarstwowych jest wynikiem m.in. obecności nieskompensowanego ujemnego ładunku warstw w bezpośrednim sąsiedztwie kationów międzywarstwowych (podstawienie jonów Al^{3+} w zewnętrznych podwarstwach tetraedrycznych krzemotlenowych). Grubość warstw krzemianów o strukturze warstw 2:1 wynosi około 1 nm. Natomiast odległości międzywarstwowe mogą zmieniać się w stosunkowo szerokim zakresie w zależności od rozmiaru kationów oraz ilości wody znajdującej się w przestrzeniach międzywarstwowych minerałów. Zwykle ta odległość nie przekracza 1 nm.



Rys. 2. Struktura flogopitu.

Oprócz przedstawionych powyżej przykładów krzemianów o strukturze warstw 2:1 znane są również minerały o strukturze warstw 1:1. W tym przypadku warstwy tych materiałów są złożone z dwóch połączonych ze sobą podwarstw - oktaedrycznej i tetraedrycznej. Przykładami takich minerałów mogą być serpentynit (trioktaedryczny) i kaolinit (dioktaedryczny). Znane są również krzemiany warstwowe złożone z warstw o różnej strukturze, które są ułożone w sposób naprzemienny. Przykładem może być chloryt, w którym pomiędzy warstwami trioktaedrycznymi o strukturze 2:1 są ulokowane pojedyncze warstwy oktaedryczne. Taką strukturę warstwową oznacza się jako 2:1-1. Przykładowe struktury warstwowe zaprezentowano na rysunku 3. Przedmiotem studiów prezentowanych w tym opracowaniu są minerały o strukturze warstw 2:1. Struktury krzemianach warstwowych, z uwzględnieniem wymiennych powyżej minerałów, zostały szczegółowo omówione w obszernym opracowaniu - *Handbook of Applied Clay Science* [1].



Rys. 3. Przykładowe struktury minerałów warstwowych (T - podwarstwy tetraedyczne, O - podwarstwy i warstwy oktaedryczne).

W tabeli 1 porównano skład chemiczny trzech montmorylonitów, a właściwie bentonitów, czyli glinoków których głównym składnikiem mineralnym jest montmorylonit, pochodzących z różnych złóż (Wyoming/USA - Mt-Wy(Na), Jelsovy Potok/Słowacja - Mt-JP(Na), złoża S&B GmbH w Maroko - Mt-SB). Przedstawione w tabeli wyniki odnoszą się do form sodowych montmorylonitu, czyli minerałów w których kationy międzywarstwowe zostały podstawione jonami Na^+ metodą klasycznej wymiany jonowej. Analizę chemiczną przeprowadzono metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF), a uzyskane wyniki przeliczono na odpowiednie tlenki. Należy zwrócić uwagę, że udział poszczególnych składników w minerałach pochodzących z różnych złóż jest dość zróżnicowany. Wynika to z jednej strony z obecności w złożach innych minerałów, które zwykle towarzyszą montmorylonitowi oraz dodatkowo pewnemu zróżnicowaniu w składzie chemicznym montmorylonitu polegającym m.in. na różnym stopniu podstawienia jonów glinowych jonami magnezu w podwarstwach oktaedrycznych, obecnością różnych kationów międzywarstwowych czy też możliwością wbudowania w warstwy oprócz jonów krzemu, glinu i magnezu również innych kationów (np. żelaza). Tak zróżnicowany skład chemiczny minerału, w zależności od złoża, z którego został pozyskany może stanowić poważny problem związany z powtarzalnością parametrów katalizatorów uzyskiwanych na bazie krzemianów warstwowych. Dlatego badania dotyczące opracowania katalizatorów na bazie naturalnych minerałów muszą obejmować studia nad określeniem właściwości materiałów wyjściowych i ich wpływu na efektywność działania uzyskanych na ich bazie katalizatorów.

W tabeli 1 przedstawiono również wyniki analizy chemicznej (XRF) uzyskane dla flogopitu i wermikulitu. Oba te minerały zostały dostarczone przez grecką firmę S&B GmbH. Minerały należą do grupy krzemianów trioktaedrycznych oraz wykazują strukturę warstw typu 2:1. Zarówno w przypadku flogopitu, jak i wermikulitu pozycje oktaedryczne w warstwach są obsadzone jonami Mg^{2+} . Dlatego zawartość magnezu w tych minerałach jest zdecydowanie większa, a glinu mniejsza niż w przypadku montmorylonitu.

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej wybranych krzemianów warstwowych.

Próbka	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
	[% wag.]					
Mt-Wy(Na)	2.25	0.57	16.84	62.50	0.73	9.42
Mt-JP(Na)	2.48	3.23	18.90	58.69	0.20	3.54
Mt-SB(Na)	2.37	1.60	21.91	69.15	0.11	3.03
Flogopit-SB	0.12	24.83	10.58	43.04	0.20	10.01
Wermikulit-SB	0.04	23.09	11.53	44.98	1.32	11.19

3. Modyfikacje krzemianów warstwowych

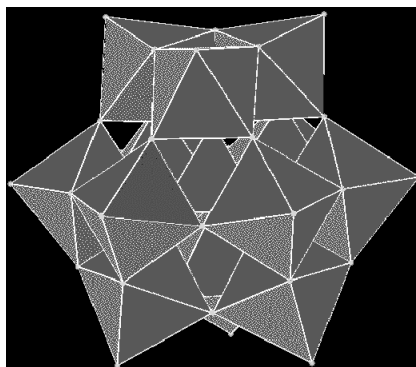
Naturalne krzemiany warstwowe, ze względu na swoje właściwości, są już od wielu lat intensywnie badane pod kątem zastosowań w różnych dziedzinach z uwzględnieniem katalizy [2]. Zwykle minerały te poddaje się modyfikacji mającej na celu uzyskanie katalizatorów lub adsorbentów o pożądanych właściwościach.

3.1. Interkalacja krzemianów warstwowych nanoklastrowymi tlenkami metali

Kryzys na rynku paliw w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku, spowodowany drastycznym wzrostem cen ropy naftowej, zintensyfikował badania ukierunkowane na opracowanie odpowiedniej technologii pozwalającej na bardziej efektywne przetwarzanie tego surowca. Nadziej, przynajmniej na częściowe rozwiązanie tego problemu, było opracowanie odpowiedniej technologii umożliwiającej kraking wysokowrzących frakcji ropy naftowej. Wiązało się to przede wszystkim z opracowaniem odpowiedniego materiału, który z jednej strony wykazywałby zadowalającą aktywność katalityczną w tym procesie, oraz dodatkowo stabilność termiczną, hydrotermiczną i mechaniczną. Z drugiej strony materiał taki powinien się charakteryzować odpowiednią strukturą porowatą umożliwiającą transport cząsteczek cięższych węglowodorów. Idealnym kandydatem wydawały się być naturalne krzemiany warstwowe, a w szczególności montmrylonity interkalowane nanoklastrowymi tlenkami metali. Podjęte w owym czasie intensywne badania, przy dużym wsparciu finansowym zarówno ze strony rządów krajów wysokorozwiniętych, jak również korporacji zajmujących się przeróbką ropy naftowej, doprowadziły do bardzo szybkiego rozwoju wiedzy dotyczącej różnorodnych metod modyfikacji krzemianów warstwowych. Szczególnym osiągnięciem było opracowanie metod ich interkalacji podpórkami Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, Fe₂O₃ oraz Cr₂O₃ [3, 4]. Modyfikowane krzemiany warstwowe, ze względu na zbyt małą stabilność termiczną i hydrotermiczną, nie spełniły pokładanych w nich nadziei i nie zostały użyte w roli katalizatora krakingu wysokowrzących frakcji ropy naftowej. Należy jednak podkreślić, że dzięki tym badaniom nastąpił bardzo istotny rozwój wiedzy dotyczącej modyfikacji krzemianów warstwowych, a materiały te są nadal intensywnie badane w roli katalizatorów różnorodnych procesów chemicznych.

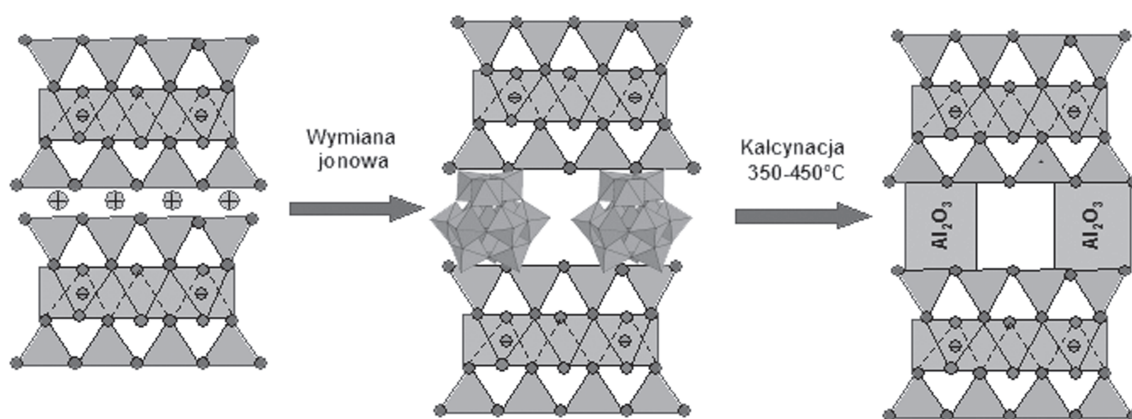
Interkalacja krzemianów warstwowych podpórkami tlenków metali jest możliwa jedynie dla minerałów wykazujących własności jonowymienne, czyli takie, w których jest możliwa wymiana kationów międzywarstwowych na inne kationy metodą wymiany jonowej w fazie ciekłej. Jako materiały wyjściowe stosuje się zwykle krzemiany warstwowe w formie sodowej, czyli zawierające w przestrzeniach międzywarstwowych jony Na⁺. Formę sodową krzemianów warstwowych uzyskuje się metodą wymiany jonowej prowadzonej z użyciem wodnych roztworów soli sodowych (np. NaCl). Równolegle należy przygotować roztwór oligokationów odpowied-

nich metali, które będą prekursorami podpórek. Przykładem oligokationu stosowanego do interkalacji krzemianów warstwowych jest kation Keggina, nazywany również kationem Al13, o wzorze $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Struktura tego kationu została pokazana na rysunku 4. Jest on zbudowany z centralnego jonu glinu w koordynacji tetraedrycznej otoczonego przez 12 skoordynowanych oktaedrycznie kationów Al^{3+} . Tetraedr oraz oktaedry są ze sobą połączone za pośrednictwem naroży. Szczegółowe procedury syntezy oligokationów glinowych były przedmiotem licznych badań [np. 3-6].



Rys. 4. Struktura oligokationu Keggina (Al13) - $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

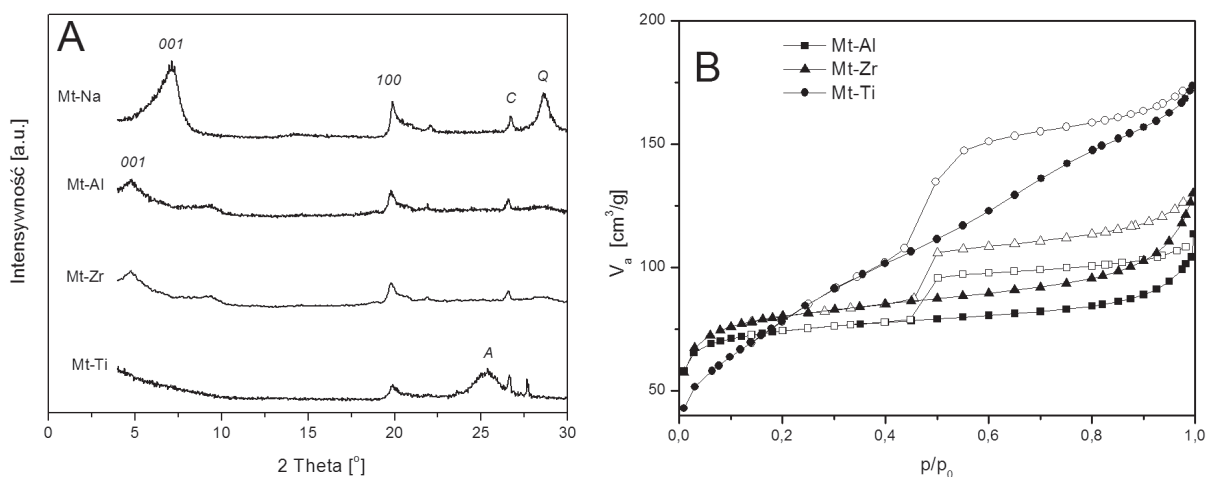
W kolejnym etapie przeprowadza się wymianę jonową mającą na celu podstawienie międzywarstwowych kationów (np. Na^+) oligokationami. W tym celu do roztworu oligokationów wprowadza się odpowiednią ilość krzemianu warstwowego (zwykle w formie sodowej). Uzyskana zawiesina jest intensywnie mieszana przez okres od kilku do kilkunastu godzin. Następnie oddziela się zmodyfikowany minerał od pozostałego roztworu i poddaje suszeniu. Ten etap syntezy (wymiana jonowa) został zaprezentowany schematycznie na rysunku 5. Zastąpienie pojedynczych jonów międzywarstwowych znacznie większymi oligokationami powoduje zwiększenie odległości międzywarstwowych. W kolejnym etapie minerał interkalowany oligokationami poddaje się kalcynacji (zwykle w temperaturach $350-450^{\circ}C$), w trakcie której następuje rozkład oligokationów z wytworzeniem stabilnych termicznie nanoklasterów tlenków metali stanowiących podpórki warstw krzemowych. Takie podpórki powodują trwałe zwiększenie odległości międzywarstwowej, a przez to udostępniają tą przestrzeń dla molekuł biorących udział w procesach katalitycznych.



Rys. 5. Schemat interkalacji krzemianów warstwowych nanoklasterami Al_2O_3 .

W przypadku montmorylonitów, posiadających zwykle powierzchnię właściwą rzędu kilkudziesięciu m^2/g , dzięki interkalacji podpórek tlenkowych możliwe jest jej zwiększenie nawet

powyżej 350 m²/g. Czyli taka modyfikacja krzemianów warstwowych pozwala na uzyskanie wysokopowierzchniowych materiałów mikroporowatych. Dodatkowo krzemiany warstwowe podpierane tlenkami metali wykazują znaczną powierzchniową kwasowość oraz stosunkowo duży potencjał jonowo-wymienny. Dzięki temu jest możliwe, w kolejnym etapie, osadzenie na ich powierzchni metalu przejściowego metodą wymiany jonowej, która zwykle gwarantuje uzyskanie fazy aktywnej charakteryzującej się wysokim stopniem dyspersji. Ze względu na wymienione powyżej własności krzemiany warstwowe interkalowane podpórkami tlenkowymi są bardzo interesującym przedmiotem badań ukierunkowanych na opracowanie katalizatorów dla wielu procesów.



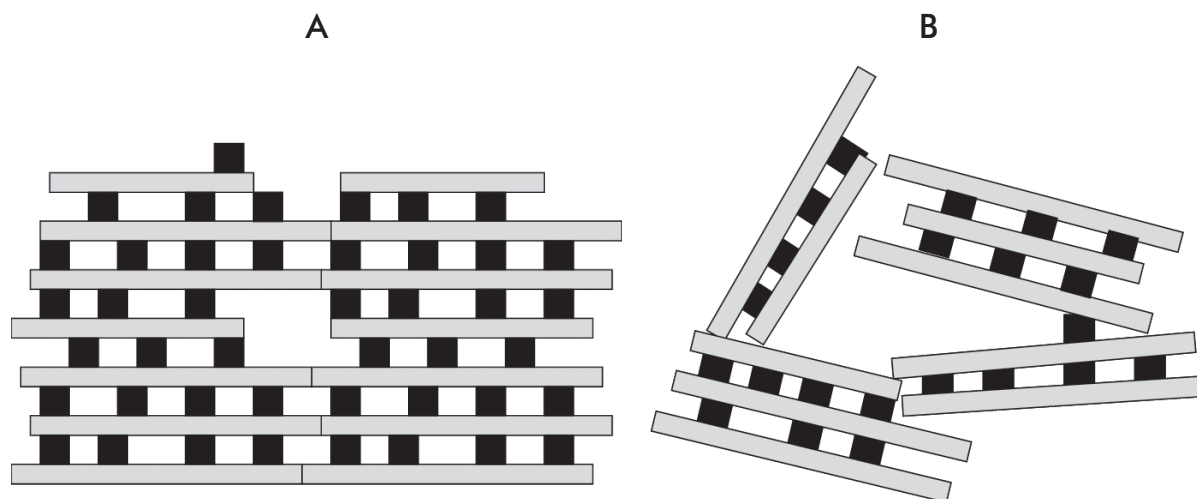
Rys. 6. Wyniki badań próbek montmorylonitu interkalowanych Al₂O₃ (Mt-Al), ZrO₂ (Mt-Zr) i TiO₂ (Mt-Ti) metod XRD (A) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu (B) [5-11].

Dwoma podstawowymi technikami eksperymentalnymi służącymi do weryfikacji skuteczności interkalacji krzemianów warstwowych jest metoda proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu. Na rysunku 6A zestawiono dyfraktogramy zarejestrowane dla formy sodowej montmorylonitu (Mt-Na) oraz montmorylonitu interkalowanego Al₂O₃ (Mt-Al), ZrO₂ (Mt-Zr) i TiO₂ (Mt-Ti). W przypadku próbki Mt-Na pozycja refleksu 001, który jest związany ze wzajemnym uporządkowaniem warstw glinokrzemianowych, odpowiada parametrowi $d_{001} = 1.28$ nm. Biorąc pod uwagę, że grubość warstwy montmorylonitowej wynosi 0.96 nm [np. 5], można oszacować szerokość pomiędzy warstwami glinokrzemianu na około 0.32 nm. W dyfraktogramie tej próbki są również obecne refleksy świadczące o obecności krystalitu (C) oraz kwarcu (Q), które są typowymi zanieczyszczeniami montmorylonitu. Intercalacja montmorylonitu podpórkami Al₂O₃ spowodowała, z jednej strony obniżenie intensywności refleksu 001, co świadczy o mniejszym stopniu uporządkowania warstw glinokrzemianowych, oraz jego przesunięciu w kierunku niższych wartości kąta 2 theta. To z kolei jest związane ze zwiększeniem odległości międzywarstwowej, która w przypadku tej próbki wynosi około 0.96 nm. Podobny wynik uzyskano dla montmorylonitu interkalowanego ZrO₂, w tym przypadku odległość międzywarstwowa wyznaczona na podstawie pomiarów XRD wynosiła około 1.19 nm. Izotermi adsorpcji i desorpcji azotu zarejestrowane dla próbek Mt-Al i Mt-Zr (Rys. 6B) wykazują kształt charakterystyczny dla materiałów mikroporowatych (typ I według klasyfikacji IUPAC), a kształt izotermi jest typowy dla obecności jednorodnych porów szczelinowych (typ H4 według klasyfikacji IUPAC). Rezultaty badań przeprowadzonych metodą XRD oraz niskotemperaturowej sorpcji azotu w pełni potwierdzają skuteczną interkalację klastrowych podpórek Al₂O₃ oraz ZrO₂ do przestrzeni międzywarstwowych montmorylonitu. W tabeli 2 zestawiono parametry teksturalne dla formy sodowej montmorylonitu i jego interka-

dyfikacji. W przypadku próbek Mt-Al i Mt-Zr powierzchnia właściwa wzrosła prawie o jeden rząd wielkości w porównaniu z Mt-Na, a udział mikroporów w tych próbkach wynosi około 76%. Modelową strukturę takich materiałów zaprezentowano na rysunku 7A. W przypadku próbki Mt-Ti stwierdzono zanik refleksu 001 (Rys. 6A), dodatkowo kształt izotermy świadczy o obecności zarówno mikroporów, jak również niejednorodnych porów o większych rozmiarach. W tym przypadku nastąpiło zaburzenie uporządkowania warstw glino- krzemianowych prowadzące do powstania tzw. struktury delaminowanej zwanej również strukturą „domku z kart”. Model takiej struktury przedstawiono na rysunku 7B. Refleks obecny przy około 26° świadczy o obecności anatazu, który powstał w wyniku rozkładu termicznego i agregacji części oligokationów tytanowych osadzonych na zewnętrznej powierzchni montmorylonitu. Badania teksturalne wykazały znacznie mniejszy udział mikroporów w tym materiale (około 57 %).

Tabela 2. Zestawienie parametrów teksturalnych w próbkach krzemianów warstwowych (S_{BET} – specyficzna powierzchnia właściwa wyznaczona metoda BET, V_{T} – całkowita objętość porów, V_{μ} – objętość mikroporów) [5-11].

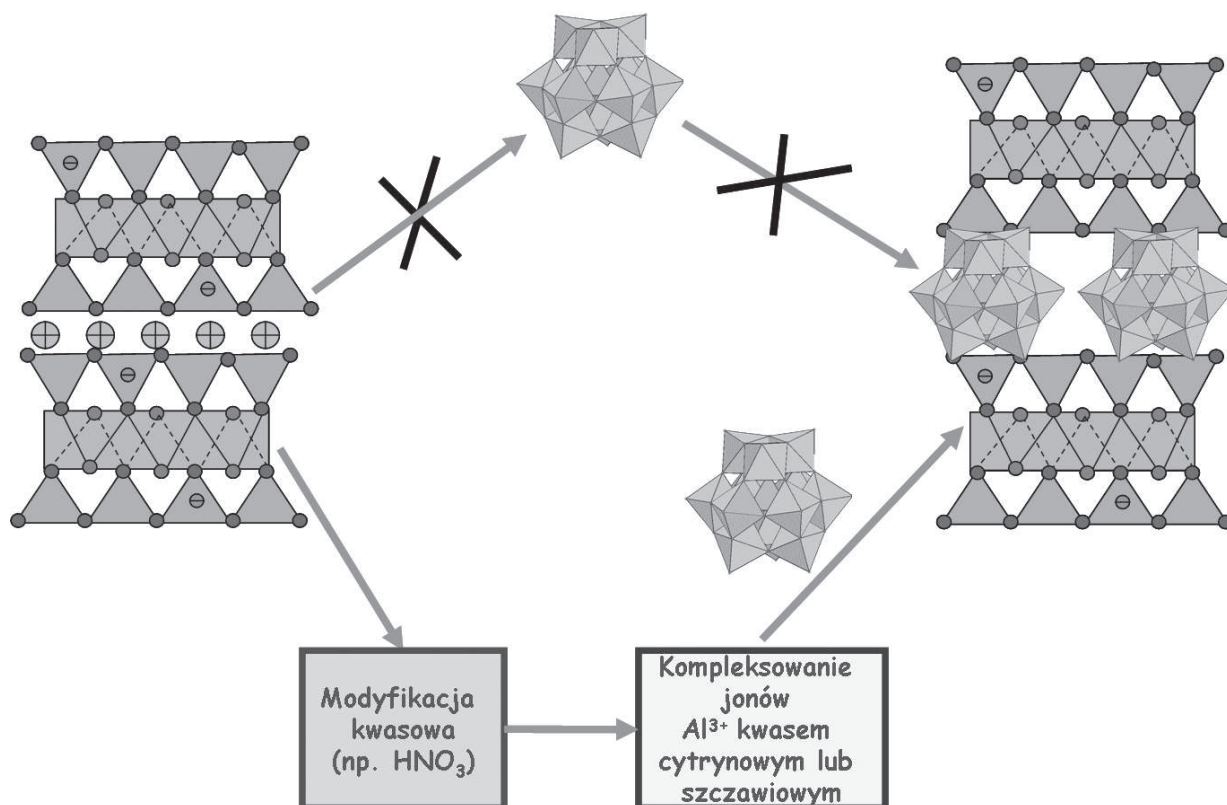
Próbka	S_{BET}	V_{T}	V_{μ}	V_{μ}/V_{T}
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[cm ³ /g]	*100 %
Mt-Na	38	0.057	0.020	35
Mt-Al	254	0.179	0.137	76
Mt-Zr	242	0.221	0.168	76
Mt-Ti	279	0.257	0.147	57



Rys. 7. Model uporządkowanej struktury montmorylonitu interkalowanego nanoklastkami Al_2O_3 lub ZrO_2 (A) i delaminowanej struktury montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (B) [5,7].

Struktura interkalowanych krzemianów warstwowych należących do grupy smektytu (np. montmorylonit) jest stabilna do temperatury około $450\text{--}550^\circ\text{C}$. Powyżej tej temperatury obserwuje się zapadanie struktury podpieranej. Ta własność powoduje, że interkalowane montmorylonity mogą być stosowane jedynie w procesach nisko i średniotemperaturowych, co w sposób

znaczący ogranicza ich potencjalne aplikacje. Rozwiązanie tego problemu, polegające na zastąpieniu montmorylonitu jako wyjściowego glinokrzemianu warstwowego flogopitem lub wermikulitem, zostało zaproponowane przez Rey-Perez-Caballero i Poncelet [12, 13] w roku 2000. Zarówno wermikulit, jak i flogopit wykazują bardzo dużą energię stabilizacji kationów międzywarstwowych i dlatego ich bezpośrednia wymiana na oligokationy metalu (np. Al13) jest bardzo trudna lub wręcz niemożliwa. Dlatego w tym przypadku proces interkalacji należy poprzedzić wstępną obróbką minerałów, której celem jest obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych. W tym przypadku krzemiany warstwowe poddaje się działaniu kwasu mineralnego (np. HNO_3), który powoduje częściowe wylugowanie jonów glinu z warstw tych minerałów. Część tych jonów może ulokować się w przestrzeniach międzywarstwowych, dlatego w kolejnym etapie konieczne jest zastosowanie czynników kompleksujących (np. kwasu szczawiowego lub kwasu cytrynowego), które ułatwią usunięcie skompleksowanych jonów Al^{3+} z minerałów. Rey-Perez-Caballero i Poncelet [12-13] wykazali, że zastosowanie opisaną powyżej procedurę powoduje skuteczne obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych w flogopitach i wermikulitach i dzięki temu możliwa jest ich interkalacja podpórkami Al_2O_3 (Rys. 8). Uzyskane w ten sposób materiały wykazywały stabilną strukturę interkalowaną nawet w temperaturach powyżej 700°C . Niestety, zwykle powierzchnie właściwe i porowatości interkalowanych wermikulitów, a w szczególności flogopitów są mniejsze w porównaniu do podpieranych montmorylonitów [14,15].



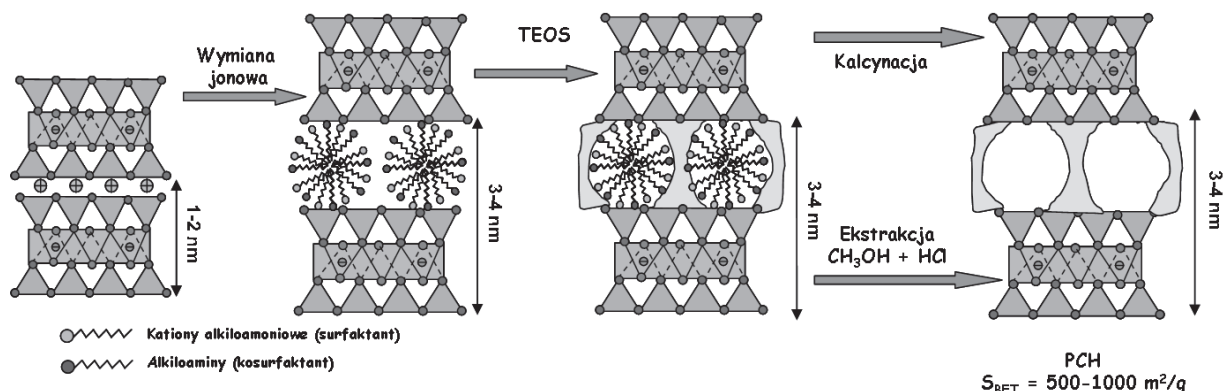
Rys. 8. Schemat interkalacji wermikulitów i flogopitów oligokationami Al13.

Krzemiany warstwowe podpierane tlenkami metali wykazują nadal stosunkowo duży potencjał jonowo-wymienny i dzięki temu jest możliwe wprowadzanie na ich powierzchnię metalu przejściowego metodą klasycznej wymiany jonowej. Ta metoda modyfikacji nośników katalitycznych jest stosunkowo tania, a dodatkowo w wielu przypadkach możliwe jest uzyskanie materiałów, w których metal przejściowy występuje głównie w formie izolowanych kationów. Dodatkowym atutem interkalowanych krzemianów warstwowych jest ich duża kwasowość powierzchniowa, której natura zależy zarówno od rodzaju użytego minerału, jak i tlenu metalopelniającego rolę podpórek. Pewnym ograniczeniem jest możliwość regulacji wielkości porów w tych materiałach jedynie w dość wąskim zakresie poprzez stosowanie oligokationów metali o zróżnicowanych rozmiarach.

3.2. Interkalacja krzemianów warstwowych z zastosowaniem surfaktantów

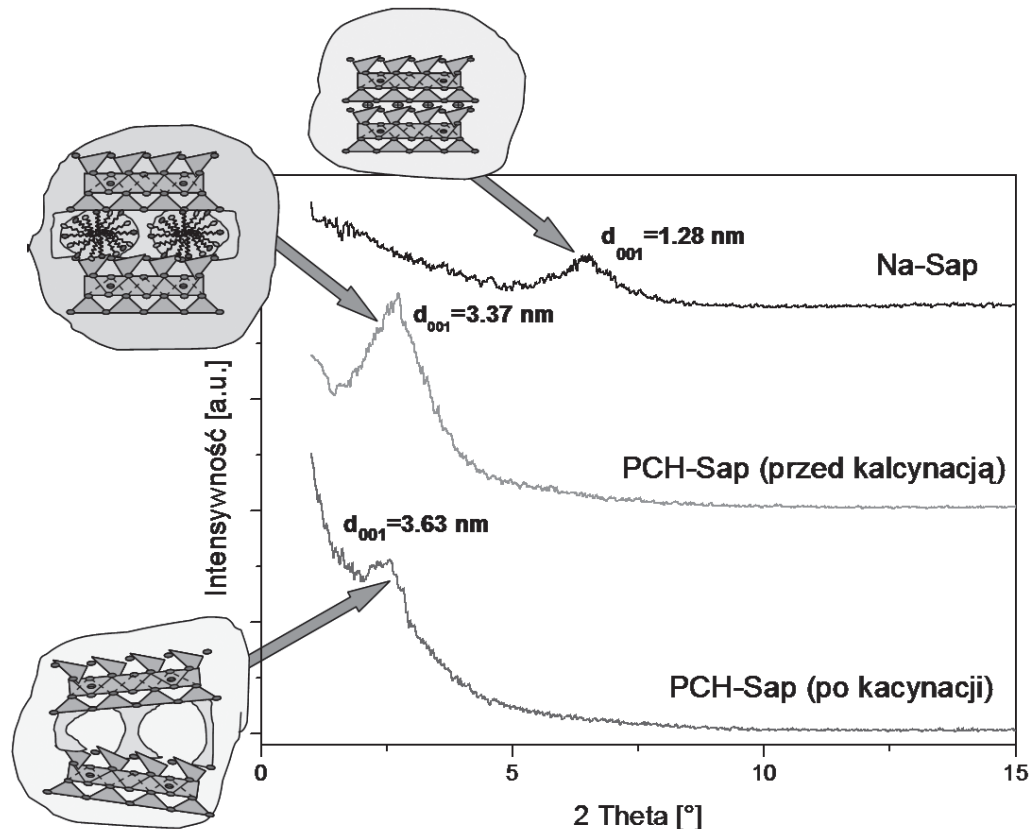
Inspiracją do opracowania kolejnej metody modyfikacji krzemianów warstwowych była zapewne synteza krzemianowych sit mezoporowate przeprowadzona po raz pierwszy w roku 1992 w laboratoriach firmy Mobil Oil Corporation [16]. Opracowanie preparatyki tych materiałów z pewnością jest jednym z najbardziej spektakularnych sukcesów w zakresie inżynierii materiałowej. Idea syntezy tych materiałów polegała na użyciu organicznych surfaktantów, które w roztworze wodnym formowały uporządkowane struktury micelowe. Następnie wprowadzano źródło krzemionki (np. ortokrzemian tetraetylu, TEOS), który w środowisku wodnym ulegał hydrolizie i kondensacji w przestrzeniach nie zajętych przez struktury micelowe. Ostatnim etapem syntezy było usunięcie organicznych templatów z systemu porów materiałów krzemianowych. Zwykle realizowano to poprzez kalcynację w atmosferze powietrza, rzadziej poprzez ekstrakcję odpowiednimi rozpuszczalnikami. W wyniku takich syntez możliwe jest uzyskanie wysokopowierzchniowych materiałów krzemianowych (powierzchnie właściwe nawet powyżej 1200 m²/g) o uporządkowanej, jednorodnej strukturze mezoporowatej. Na rozmiary porów i sposób ich organizacji porów można wpływać m.in. poprzez dobór odpowiednich surfaktantów, ich stężenia, pH i temperaturę mieszaniny reakcyjnej [np. 17, 18].

W 1995 roku Galarneau i współ. [19] zaprezentowali możliwość syntezy nowego materiału mezoporowatego na bazie krzemianów warstwowych zastosowaniem surfaktantów alkiloamoniowych. Materiał ten, określany nazwą – *porous clay heterostructures* (PCH), łączy w sobie cechy mezoporowatych sit krzemianowych (bardzo duża powierzchnia właściwa, możliwość regulacji rozmiarów porów poprzez dobór odpowiedniego surfaktanta, stabilność termiczna, hydrotermiczna i mechaniczna) oraz montmorylonitów interkalowanych tlenkami metali (duża kwasowość powierzchniowa, potencjał jonowo-wymienny). Synteza materiałów PCH składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest wymiana międzywarstwowych kationów w krzemianie warstwowym na kationowe surfaktanty alkiloamoniowe, które formują struktury micelowe. Następnie wprowadza się źródło krzemionki (np. ortokrzemian tetraetylu, TEOS), które w przestrzeniach międzywarstwowych ulega hydrolizie i polimeryzacji wokół struktur micelowych. W kolejnym etapie, należy usunąć surfaktanty z systemu materiału krzemianowego. W tym celu najczęściej stosuje się dwie metody. Pierwszą z nich jest kalcynacja. Drugą, rzadziej stosowaną, ekstrakcja surfaktantów z systemu porów materiały z użyciem odpowiednich rozpuszczalników (np. mieszanina metanolu i kwasu solnego). Zastosowanie metody ekstrakcji pozwala zwykle na uzyskanie materiału o nieco większej powierzchni właściwej i porowatości w porównaniu z metodą kalcynacji. Jednakże, ekstrakcja nie gwarantuje całkowitego usunięcia surfaktantów z systemu porów materiału. Na rysunku 9 zaprezentowano schematycznie procedurę preparatyki materiałów PCH.



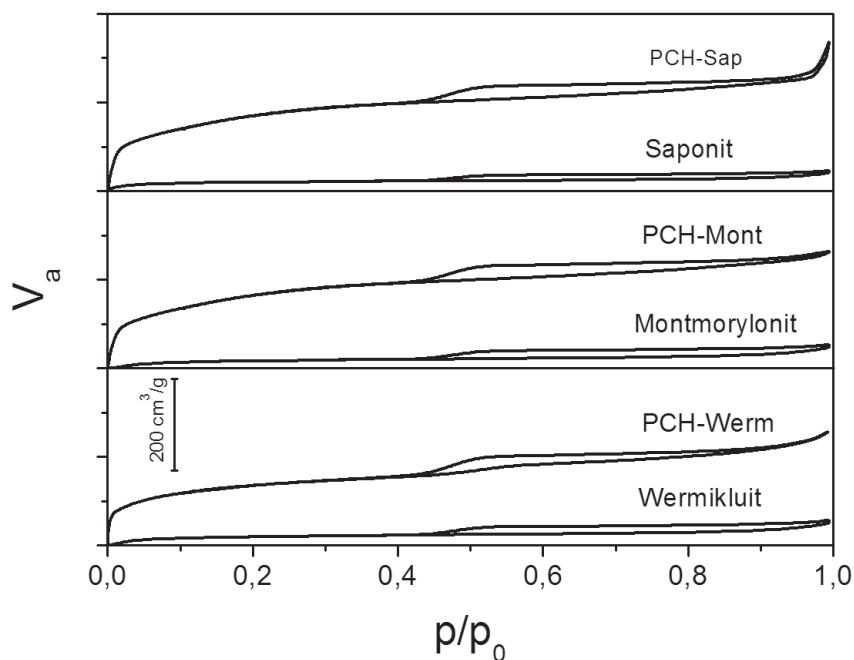
Rys. 9. Schemat syntezy materiałów PCH.

Na rysunku 10 zaprezentowano przykładowe dyfraktogramy zarejestrowane dla syntetycznego saponitu oraz uzyskanego na jego bazie materiału PCH, przed i po procesie kalcynacji. Wprowadzenie do przestrzeni międzywarstwowych minerału surfaktantów, kosurfaktantów oraz źródła krzemionki spowodowało przesunięcie refleksu 001 w kierunku niższych wartości kąta 2 theta, co świadczy o zwiększeniu odległości międzywarstwowej. Po uwzględnieniu grubości warstwy (0.96 nm) można stwierdzić, że wzrosła ona od 0.32 nm dla wyjściowego saponitu do 2.41 nm dla próbki PCH przed kalcynacją i 2.67 nm po kalcynacji. Jednocześnie w wyniku kalcynacji zmniejszyła się intensywność refleksu 001, co świadczy o częściowym zaburzeniu uporządkowanej struktury warstwowej w materiale PCH.



Rys. 10. Wyniki badań XRD próbki materiału PCH uzyskanego na bazie syntetycznego saponitu [20,21].

Izotermie adsorpcji i desorpcji azotu dla saponitu, montmorylonitu, wermikulitu oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH zostały przedstawione na rysunku 11. W przypadku wermikulitu konieczna była wstępna modyfikacja kwasowa, mająca na celu obniżenie energii stabilizacji kationów międzywarstwowych, poprzedzająca proces interkalacji. Kształt izoterm uzyskanych dla materiałów PCH świadczy o obecności dużych mikroporów oraz małych mezoporów. Z kolei kształty histerez (typ H4 według klasyfikacji IUPAC) są charakterystyczne dla jednorodnych porów szczelinowych. Tabeli 3 zostały zestawione powierzchnie właściwe wyznaczone dla wyjściowych krzemianów warstwowych oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH. W przypadku wszystkich uzyskanych materiałów PCH nastąpił wzrost powierzchni właściwej o około jeden rząd wielkości w odniesieniu do wyjściowych krzemianów warstwowych zastosowanych w syntezie. Należy również zwrócić uwagę, że powierzchnie właściwe materiałów PCH są znacznie większe od powierzchni próbek krzemianów warstwowych interkalowanych tlenkami metali metodą wymiany jonowej (porównaj dane w tabelach 2 i 3). Wśród próbek PCH największy wzrost powierzchni właściwej nastąpił w przypadku interkalacji syntetycznego saponitu. Z kolei, powierzchnia właściwa materiału PCH uzyskanego z modyfikowanego kwasowo wermikulitu była o około 30% mniejsza. Dlatego konieczne jest prowadzenie dalszych badań nad optymalizacją procesu modyfikacji kwasowej tego krzemianu warstwowego oraz procesu jego interkalacji w kierunku otrzymania optymalnych własności teksturalnych.

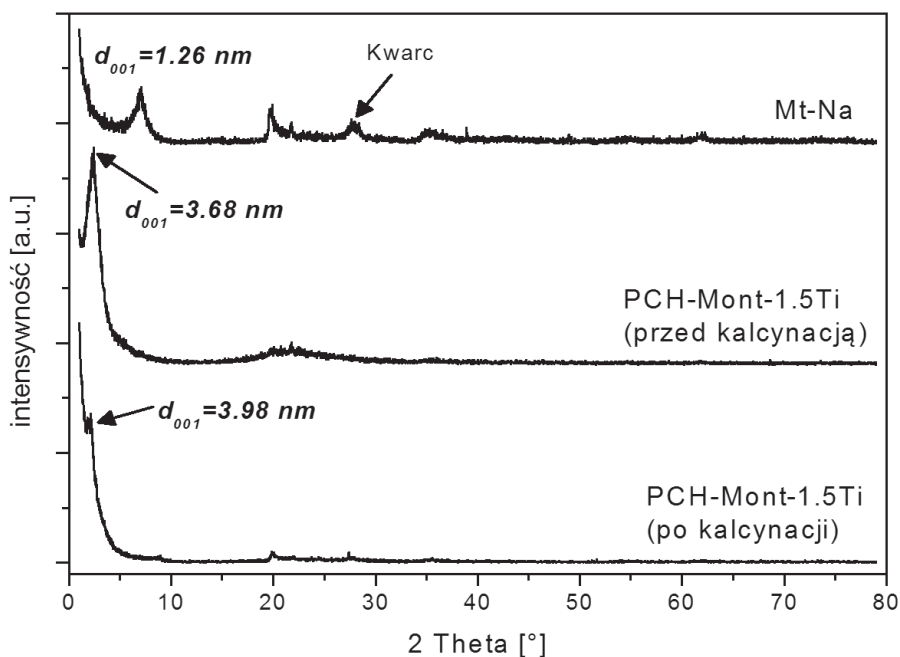


Rys. 11. Izotermie adsorpcji-desorpcji dla saponitu, montmorylonitu i wermikulitu oraz uzyskanych na ich bazie materiałów PCH [22].

Tabela 3. Powierzchnia właściwa krzemianów warstwowych oraz otrzymanych na ich bazie materiałów PCH [22].

Próbka	S_{BET} [m ² /g]	Próbka	S_{BET} [m ² /g]
Saponit	60	PCH-Sap	906
Montmorylonit	77	PCH-Mont	816
Modyfikowany kwasowo wermikluit	73	PCH-Werm	612

Oprócz materiałów PCH interkalowanych podpórkami czysto krzemionkowymi (SiO_2) możliwa jest interkalacja krzemianów warstwowych podpórkami o mieszanym składzie, zawierającym oprócz SiO_2 dodatkowo np. TiO_2 lub Al_2O_3 . Na rysunku 12 przedstawiono dyfraktogramy uzyskane dla wyjściowego montmorylonitu w formie sodowej oraz uzyskanego na jego bazie materiału PCH interkalowanego podpórkami SiO_2 z dodatkiem TiO_2 (1.5 % wag.). Podobnie jak w przypadku interkalacji podpórek SiO_2 do saponitu (Rys. 10), stwierdzono wzrost odległości międzywarstwowej po wprowadzeniu do niej surfaktantów, kosurfaktantów oraz źródła krzemionki (przesunięcie refleksu 001 w kierunku niższych wartości kąta 2θ). Z kolei intensywność refleksu 001 po procesie kalcynacji obniżyła się, co świadczy o częściowym zaburzeniu uporządkowanej struktury warstwowej w tym materiale PCH. W tabeli 4 zestawiono wyniki badań teksturalnych oraz badań powierzchniowego stężenia centrów kwasowych metodą temperaturowej desorpcji amoniaku (NH_3 -TPD) dla serii próbek PCH uzyskanych z montmorylonitu interkalowanego podpórkami zawierającymi oprócz SiO_2 dodatkowo różne ilości TiO_2 (0-15 % wag.). Wzrastająca zawartość TiO_2 w podpórkach powodowała stopniowe zmniejszenie powierzchni właściwej i całkowitej objętości porów w materiałach PCH. Z drugiej strony wprowadzenie tytanu do struktury podpórek wyraźnie zwiększało kwasowość materiałów interkalowanych.



Rys. 12. Wyniki badań XRD próbki materiału PCH uzyskanego na bazie montmorylonitu interkalowanego podpórkami SiO_2 z domieszką 1.5% wag. TiO_2 [23,24].

Tabela 4. Powierzchnia właściwa BET (S_{BET}), całkowita objętość porów (V_T) oraz powierzchniowe stężenie centrów kwasowych (PSCK) dla próbek PCH uzyskanych na bazie montmorylonitu interkalowanych podpórkami SiO_2 - TiO_2 o różnym składzie [23].

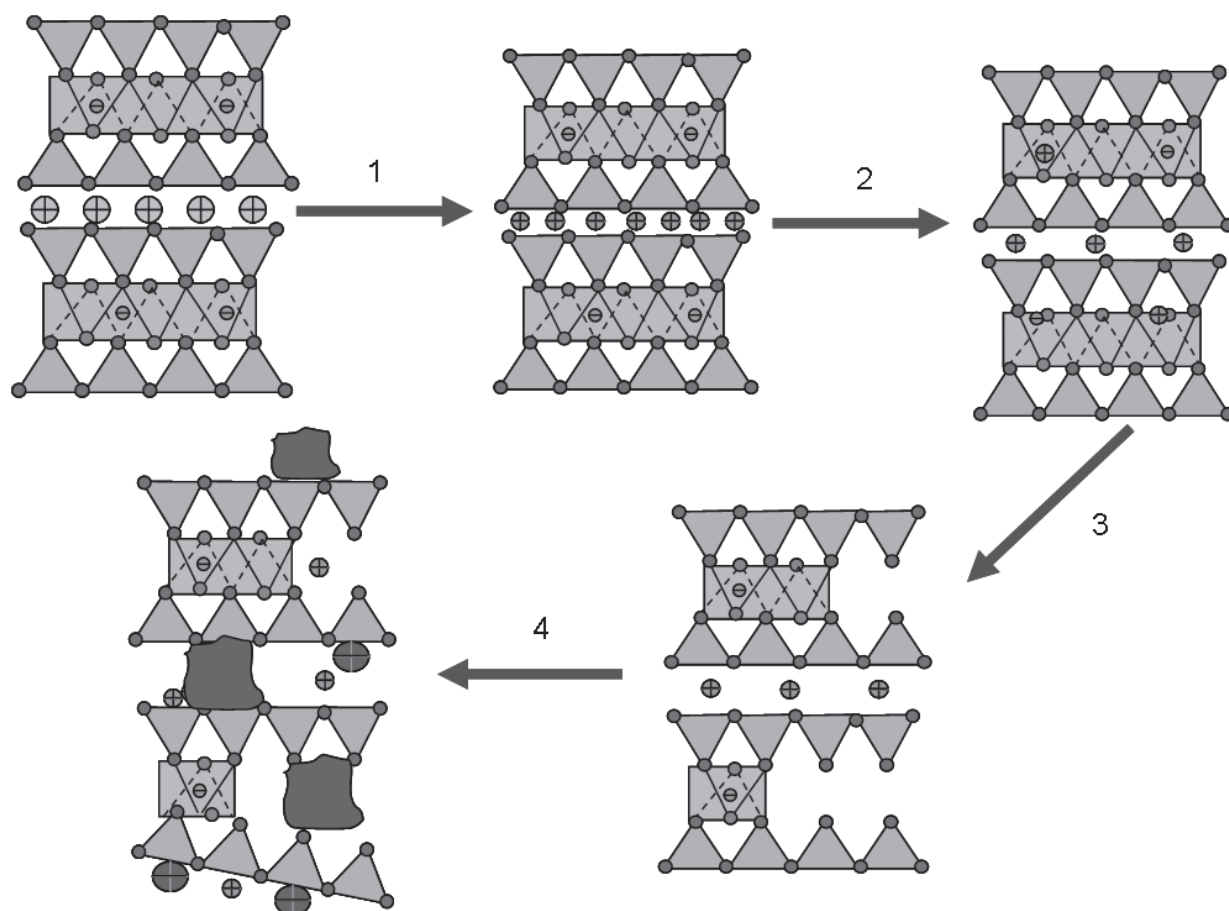
Próbka	Stosunek wagowy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	S_{BET} [m^2/g]	V_T [cm^3/g]	PSCK [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]
PCH-Mont	0.0/100	816	0.59	0.144
PCH-Mont-1.5Ti	1.5/98.5	587	0.45	0.251
PCH-Mont-7.5Ti	7.5/92.5	573	0.37	0.416
PCH-Mont-15Ti	15.0/85.0	390	0.27	0.822

Materiały PCH uzyskane na bazie krzemianów warstwowych wykazują bardzo interesujące właściwości, do których należą: bardzo duża powierzchnia właściwa, jednorodna struktura porowata, właściwości jonowymiennie, powierzchniowa kwasowość oraz stosunkowo duża odporność termiczna. W tego względu materiały te są niezwykle atrakcyjne dla potencjalnych zastosowań w różnych dziedzinach, a w szczególności w procesach adsorpcyjnych i katalitycznych. Bariere w komercjalizacji tych materiałów stanowi dość skomplikowana i kosztowna synteza.

3.3. Modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych

Opisane powyżej metody interkalacji krzemianów warstwowych prowadzą do uzyskania wysokopowierzchniowych materiałów o jednorodnej strukturze porowatej. Niestety zwykle koszty takich syntez są stosunkowo wysokie, co w znacznym stopniu utrudnia ich komercjalizację. Modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych, jest znacznie mniej kosztowna, a w jej rezultacie możliwe jest również uzyskanie materiałów o bardzo interesujących właściwościach.

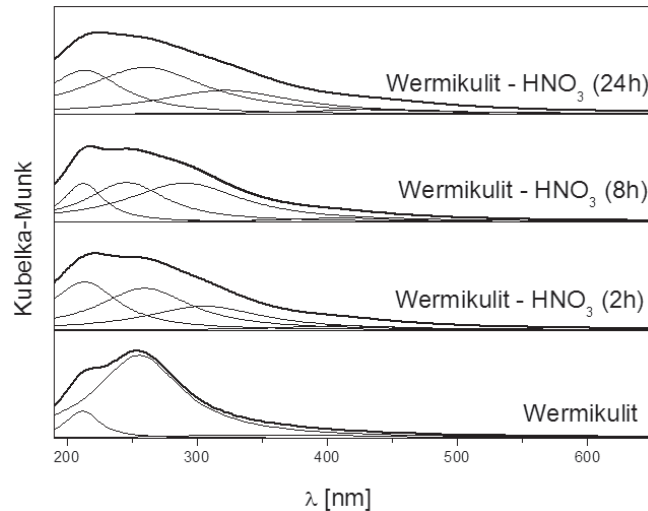
Modyfikowane kwasowo montmorylonity były już stosowane jako komercyjne katalizatory w procesie krakingu [25]. Pomimo tego nadal są prowadzone intensywne badania naukowe dotyczące określenia mechanizmu modyfikacji kwasowej, optymalizacji warunków tego procesu prowadzącego do uzyskania materiałów o pożądanym właściwościach oraz rozpoznania ich aktywności w różnych procesach katalitycznych i adsorpcyjnych [26]. W literaturze naukowej nadal trwa dyskusja dotycząca mechanizmu modyfikacji krzemianów warstwowych przez kwasy, a w szczególności kwasy mineralne [np. 27, 28]. Schemat prezentujący kolejne etapy działania kwasu na strukturę krzemianu warstwowego przedstawiono na rysunku 13.



Rys. 13. Model zmiany struktury krzemianu warstwowego pod wpływem modyfikacji kwasowej.

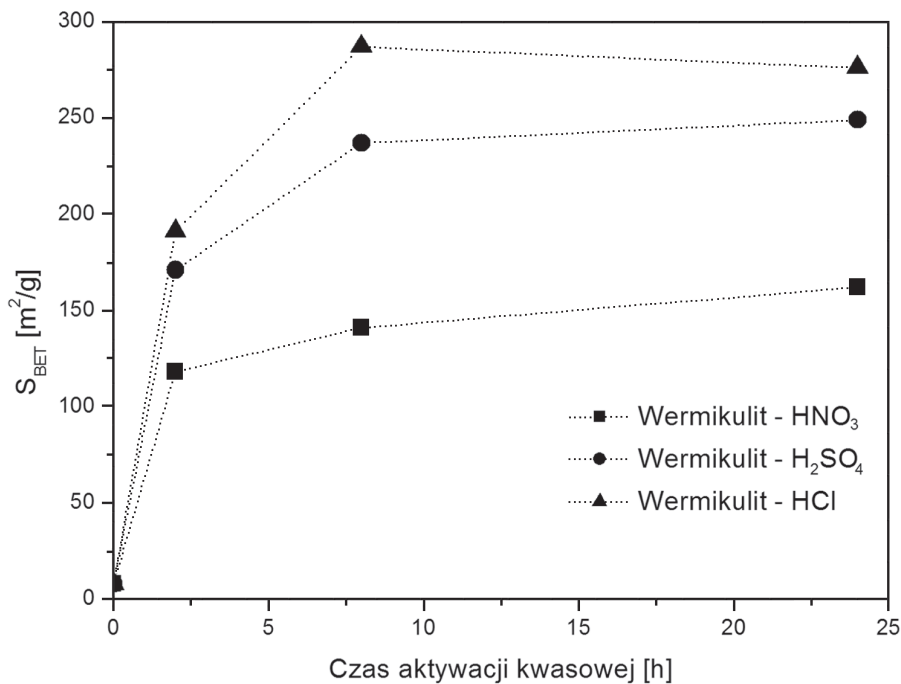
Działanie kwasów może w różny sposób wpływać na strukturę i skład chemiczny krzemianów warstwowych. Zależy to przede wszystkim od rodzaju krzemianu warstwowego oraz warunków modyfikacji kwasowej (rodzaj kwasu, jego stężenie, temperatura i czas modyfikacji kwasowej etc.). Zwykle w pierwszym etapie (1) następuje częściowa lub całkowita wymiana kationów międzywarstwowych na jony hydroniowe, które w przypadku krzemianów dioktaedrycznych mogą migrować do nieobsadzonych pozycji kationowych w podwarstwach oktaedrycznych (2). Rezultatem tego jest obniżenie potencjału jonowymiennego krzemianu, co dodatkowo może się objawiać obniżeniem energii stabilizacji kationów międzywarstwowych. Działanie kwasowe, w szczególności w przypadki stosowania bardziej stężonych kwasów mineralnych, może powodować wyługowywanie kationów zlokalizowanych w podwarstwach oktaedrycznych (3) Zwykle są to jony Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , których część w odpowiednich warunkach może tworzyć w roztworze agregaty tlenkowe. Zarówno takie agregaty, jaki i hydratowane jony metali, wyługowane z podwarstw oktaedrycznych minerału mogą ulegać adsorpcji na powierzchni zmodyfikowanego minerału. Mogą również lokować się w przestrzeniach międzywarstwowych, co prowadzi do tzw. pseudopilingu (4). W literaturze naukowej są doniesienia, które wskazują, że w przypadku zastosowania roztworów mocnych kwasów mineralnych o dużych stężeniach, zwykle podwyższonej temperatury, dużego nadmiaru kwasu w stosunku do ilości minerału i odpowiednich procedur płukania próbek możliwe jest uzyskanie wysokopowierzchniowej amorficznej krzemionki [26].

Przykładem funkcjonalizacji krzemianów warstwowych poprzez ich modyfikację kwasową dla potrzeb katalizy może być aktywacja kwasowa naturalnego wermikulitu. Wermikulity to krzemiany warstwowe dioktaedryczne o strukturze wstaw 2:1. Zwykle minerały te zawierają stosunkowo duże ilości żelaza (od kilku do kilkunastu % wag.), które znajduje się głównie w podwarstwach oktaedrycznych. Żelazo jest składnikiem aktywnym katalitycznie w wielu procesach (np. $DeNO_x$ [np. 29, 30], DeN_2O [np. 31], utleniające odwodornienie etylobenzenu do styrenu [32]). Niestety w wermikulicie znajduje się ono w pozycjach niedostępnych dla molekuł biorących udział w procesach katalitycznych i dlatego jego aktywność katalityczna jest bardzo niska. Modyfikacja kwasowa powoduje częściowe wyługowanie jonów z podwarstwy oktaedrycznej, w tym oczywiście również jonów Fe^{3+} , których część może zostać osadzona w postaci agregatów tlenkowych lub pojedynczych hydratowanych kationów na powierzchni minerału. W ten sposób jony żelaza zostały "przeniesione" z pozycji niedostępnych dla katalizy na powierzchnię warstw minerału i mogą brać udział w procesie katalitycznym. Na rysunku 14 przedstawiono wyniki badań wyjściowego wermikulitu oraz jego kwasowych modyfikacji metodą spektroskopii UV-vis-DR. Dla wyjściowego wermikulitu stwierdzono obecność pasm przy około 215 i 260 nm. Pierwsze z nich, o stosunkowo małej intensywności, jest związane z obecnością jonów żelaza w koordynacji tetraedrycznej. Drugie pasmo, o znacznie większej intensywności, świadczy o obecności żelaza w pozycjach oktaedrycznych w warstwach minerału. Wynik ten w pełni potwierdza, ugruntowana już teorię dotyczącą struktury wermikulitów. Modyfikacja kwasowa spowodowała obniżenie intensywności pasma przy 260 nm, związanego z skoordynowanymi oktaedrycznie jonami żelaza Fe^{3+} w warstwach wermikulitowych. Dodatkowo zaobserwowano zwiększenie intensywności pasma odnoszącego się do jonów żelaza w koordynacji tetraedrycznej (215 nm) i pojawienie się nowego pasma przy około 300-330 nm świadczącego o obecności oligomerycznych klastrów tlenku żelaza. Czyli uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę dotyczącą wyługowywania składników podwarstw oktaedrycznych i ich częściowej depozycji na powierzchni minerału.



Rys. 14. Widma UV-vis-DRS zarejestrowane dla wermikulitu i jego modyfikacji kwasowych: roztwór HNO_3 - 0.8 mol/dm^3 , stosunek masy minerału do objętości roztworu kwasu - $1 \text{ g} / 10 \text{ cm}^3$, temperatura 95°C [33].

W trakcie obróbki kwasowej wermikulitu następowało bardzo znaczne zwiększenie zarówno ich powierzchni właściwej, jak i porowatości. Na rysunku 15 zestawiono wyniki dla próbek wermikulitu traktowanych różnymi kwasami mineralnymi w temperaturze 95°C przez 2, 8 i 24 godziny. Powierzchnia właściwa wyjściowego wermikulitu wynosiła jedynie $8 \text{ m}^2/\text{g}$. Już po dwóch godzinach modyfikacji kwasowej, w zależności od zastosowanego kwasu mineralnego, zwiększyła się ona do około $140\text{-}190 \text{ m}^2/\text{g}$. Wydłużenie czasu modyfikacji kwasowej, spowodowało dalszy wzrost powierzchni właściwej, jednakże nie było on już tak spektakularny jak podczas dwóch pierwszych godzin tego procesu.

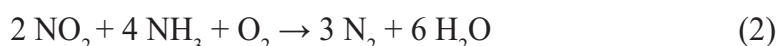
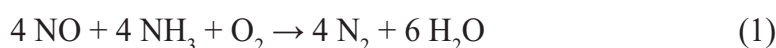


Rys. 15. Wpływ warunków modyfikacji kwasowych na powierzchnię właściwą wermikulitu: stężenie roztworów kwasów - 0.8 mol/dm^3 , stosunek masy minerału do objętości roztworu kwasu - $1 \text{ g} / 10 \text{ cm}^3$, temperatura 95°C [34].

Modyfikacja kwasowa minerałów warstwowych jest znacznie tańsza niż metody interkalacyjne. Co prawda w wyniku takiej modyfikacji nie uzyskujemy uporządkowanych struktur porowatych, ale jak pokazują przedstawione powyżej wyniki, dzięki obróbce kwasowej możliwe jest uzyskanie materiałów o znacznych powierzchniach właściwych i porowatościach, a dodatkowo poprzez wybór odpowiedniego minerału wyjściowego można wykorzystać również obecne w nim metale i uaktywnić je w procesach katalitycznych.

4. Modyfikowane minerały warstwowe jako katalizatory procesu DeNO_x

Minerały warstwowe ze względu na stosunkowo duże rozpowszechnienie w przyrodzie, dużą różnorodność zarówno pod względem struktury, jak i składu chemicznego oraz szeroką gamę dostępnych metod ich modyfikacji stanowią materiał niezwykle interesujący dla różnorodnych zastosowań, ze szczególnym uwzględnieniem katalizy i adsorpcji. Liczba procesów katalitycznych i adsorpcyjnych, w których zostały przebadane minerały warstwowe oraz ich modyfikacje jest imponująca i została obszernie opisana w wielu publikacjach przeglądowych [np. 2]. W tym opracowaniu zostaną zaprezentowane przykłady badań modyfikowanych krzemianów warstwowych w roli katalizatorów procesu selektywnej katalitycznej redukcji tlenków azotu amoniakiem (proces DeNO_x). Proces ten jest już od wielu lat stosowany do eliminacji tlenków azotu (NO_x=NO+NO₂) emitowanych przez źródła stacjonarne, głównie elektrociepłownie. Amoniak wprowadzany do strumienia gazów spalinowych pełni rolę reduktora NO_x. Proces ten można opisać następującymi równaniami:



Jak wynika z powyższych równań produktami reakcji jest azot i para wodna. Niestety proces ten może również prowadzić do powstania produktu niepożądanego, którym jest podtlenek azotu:



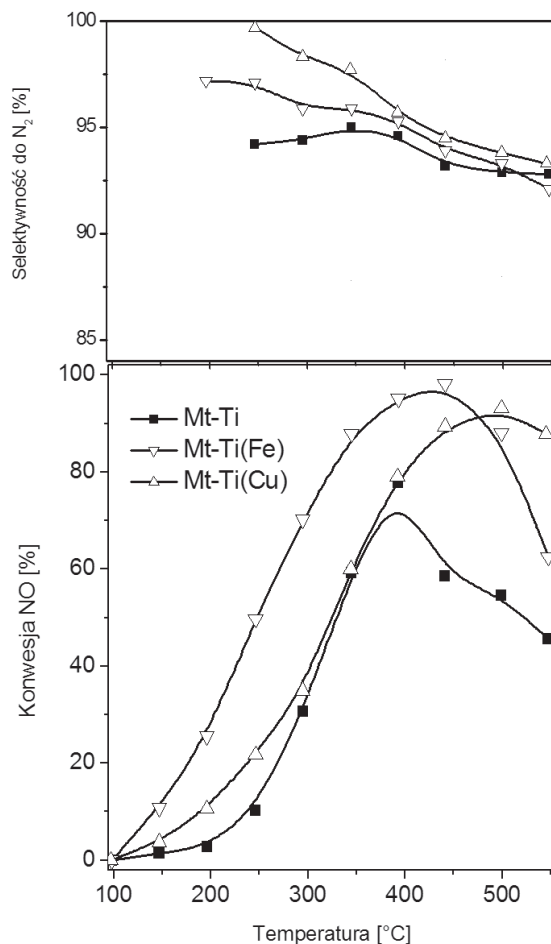
Może także przebiegać konkurencyjny proces bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen, w wyniku którego powstają tlenki azotu (NO, N₂O, NO₂), azot oraz para wodna. Proces ten jest niekorzystny z tego względu, iż w jego wyniku zużywany jest amoniak będący reduktorem tlenków azotu w procesie DeNO_x (równania 1 i 2). Może to powodować znaczne obniżenie efektywności konwersji NO_x. Jak z tego wynika dobór odpowiednich parametrów procesu redukcji tlenków azotu jest bardzo ważny. Obejmuje to również wybór optymalnego katalizatora dla procesu DeNO_x, który z jednej strony powinien się charakteryzować dużą aktywnością i selektywnością, tak aby proces można było prowadzić w stosunkowo niskich temperaturach, a jego produktami były azot i para wodna. Z drugiej strony katalizator nie powinien wykazywać aktywności w procesie bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen. Dodatkowo materiały katalityczne powinny charakteryzować się dużą stabilnością termiczną i mechaniczną, odpornością na zatrucie przez wszystkie składniki gazów spalinowych, jak najniższymi kosztami ich produkcji, a w swym składzie nie powinny zawierać żadnych składników toksycznych, stanowiących zagrożenie dla środowiska naturalnego. Bardzo często jednoczesne spełnienie wszystkich tych warunków jest bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Komercyjne katalizatory procesu DeNO_x są oparte na bazie układów tlenkowych V₂O₅-TiO₂. Tlenek tytanu w postaci metastabilnej fazy – anatazu – pełni rolę nośnika katalitycznego. Na jego powierzchnię nanosi się niewielką ilość pięciotlenku wanadu (około 1% wag.), który pełni rolę fazy aktywnej katalitycznie. Dodatkowo znaczne poprawienie własności katalitycznych można uzyskać poprzez

wprowadzanie promotorów WO_3 lub MoO_3 . Komercyjne katalizatory procesu DeNOx są stosowane w formie monolitów, a czas ich pracy w instalacji zwykle sięga kilku lat. Katalizatory te efektywnie pracują w zakresie temperatur 300-400°C. Poniżej temperatury 300°C szybkość procesu redukcji NO_x amoniakiem jest mała, a powyżej 400°C dominującą rolę zaczyna odgrywać reakcja bezpośredniego utleniania amoniaku przez tlen.

Jak wynika z przedstawionego powyżej opisu procesu DeNOx jest to technologia „dojrzała” i mogłoby się wydawać, że dalsze badania związane z tą tematyką nie są już potrzebne. Nie jest to zgodne z prawdą ponieważ w ostatnich latach pojawiły się doniesienia o możliwości zastosowania procesu DeNOx do konwersji tlenków azotu emitowanych przez samochodowe silniki Diesla. W odróżnieniu od procesu prowadzonego dla stacjonarnych źródeł emisji NO_x , gdzie temperatura gazów spalinowych zmienia się w stosunkowo wąskim zakresie, proces DeNOx realizowany dla gazów spalinowych emitowanych przez silniki samochodowe musi być efektywny w znacznie szerszym przedziale temperatur. Firmy motoryzacyjne oczekują, że zostanie opracowany katalizator procesu DeNOx efektywnie pracujący w szerokim zakresie temperatur. Dodatkową siłą napędową do badania nowych układów katalitycznych, które stanowiłyby alternatywa dla komercyjnych katalizatorów procesu DeNOx, są doniesienia o stosunkowo dużej lotności V_2O_5 . Ten tlenek metalu może stopniowo uwalniać się z katalizatora i odkładać się w glebie oraz wodzie. Te doniesienia spowodowały, że tlenek wanadu V_2O_5 został przez władze stanu Kalifornia w USA umieszczony na liście substancji chemicznych [35], których należy unikać przy wytwarzaniu jakichkolwiek produktów (w tym również katalizatorów). Obecnie przepis ten jest ograniczony wyłącznie dla jednego ze stanów Ameryki Północnej, jednakże w przyszłości nie można wykluczyć, że zostanie on rozszerzony również na inne stany czy kraje. Dlatego należy prowadzić badania procesu DeNOx ukierunkowane z jednej strony na opracowanie katalizatorów stanowiących alternatywę dla katalizatora komercyjnego. Z drugiej zaś strony pożądane jest opracowanie katalizatora dedykowanego do efektywnej pracy w szerokim zakresie temperatur. Wydaje się, że szanse na uzyskanie tego typu katalizatorów dają modyfikowane krzemiany warstwowe, które wykazują stosunkowo dużą powierzchnię właściwą i objętość porów, powierzchniowe własności kwasowe, własności jonowymienne pozwalające na wprowadzenie do ich struktury metali przejściowych pełniących rolę centów typu redoks oraz stosunkowo duża odporność termiczną i hydrotermiczną. Problematyka dotycząca procesu DeNOx była przedmiotem licznych badań naukowych. Czytelnika pragnącego pogłębić tą tematykę odsyłam do artykułów przeglądowych opublikowanych w specjalistycznych czasopismach [np. 36,37].

Na rysunku 15 przedstawiono wyniki testów katalitycznych dla montmorylonitu interkalowanego TiO_2 oraz dotowanego niewielkimi ilościami żelaza i miedzi, które wprowadzono metoda wymiany jonowej. Na dolnej części wykresu zaprezentowano zmiany konwersji NO w zależności od temperatury reakcji. Z kolei na górnej części wykresu przedstawiono selektywność do pożądanego produktu reakcji, którym jest azot. Jedynym zidentyfikowanym ubocznym produktem reakcji jest N_2O . Redukcja NO rozpoczyna się już w temperaturze około 100°C, jednakże szybkość jej wzrostu zależy od zastosowanego katalizatora. W przypadku montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (katalizator Mt-Ti) konwersja NO stopniowo wzrasta do temperatury 380°C osiągając poziom 70%, a następnie obniża się z powodu przebiegu konkurencyjnego procesu bezpośredniego utleniania amoniaku. Wprowadzenie do interkalowanego montmorylonitu żelaza i miedzi spowodowało znaczne zwiększenie jego aktywności w procesie DeNOx. Również przebieg konkurencyjnego procesu bezpośredniego utleniania amoniaku jest znacznie bardziej ograniczony niż dla katalizatora Mt-Ti. Wprowadzanie miedzi do katalizatora spowodowało jego aktywację katalityczną w zakresie niskotemperaturowym, podczas gdy żelazo uaktywniło katalizator w zakresie wyższych temperatur. Selektywność do azotu w całym badanym

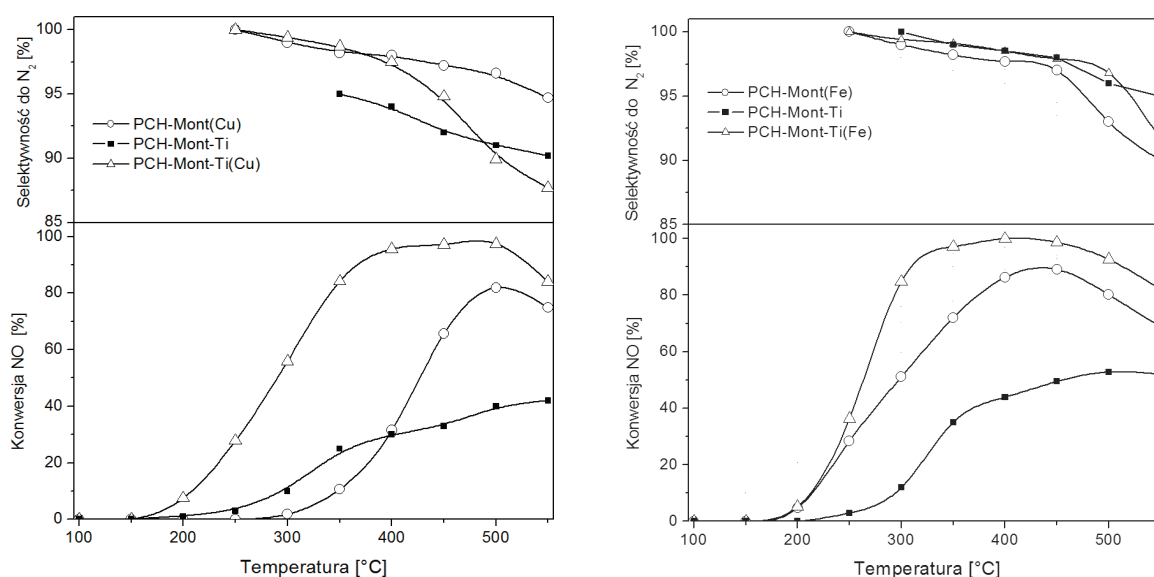
zakresie temperatur utrzymuje się na bardzo wysokim poziomie przekraczającym 90%. Oprócz montmorylonitów interkalowanych TiO_2 badano w roli katalizatorów procesu DeNOx również materiały podpierane Al_2O_3 lub ZrO_2 [6-11], jednakże materiały takie wykazywały znacznie mniejszą aktywność katalityczną w procesie DeNOx w porównaniu do katalizatorów zaprezentowanych na rysunku 16.



Rys. 16. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności montmorylonitu interkalowanego TiO_2 (Mt-Ti) oraz dodatkowo dotowanego miedzią (Mt-Ti(Cu)) i żelazem (Mt-Ti(Fe)). Mieszanina reakcyjna: $[\text{NH}_3]=0.25\%$, $[\text{NO}]=0.25\%$, $[\text{O}_2]=2.5\%$, $[\text{He}]=97\%$; całkowita szybkość przepływu $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. masa katalizatora - 0.1 g [38].

Wyniki badań procesu DeNOx w obecności katalizatorów otrzymanych na bazie materiałów PCH interkalowanych podpórkami $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (zawartość TiO_2 -7.5% wag.) oraz dotowanych niewielkimi ilościami miedzi i żelaza, wprowadzonych metodą wymiany jonowej przedstawiono na rysunku 17. Dla porównania na rysunku umieszczono wyniki dla materiału PCH interkalowanego podpórkami SiO_2 (bez dodatku TiO_2) dotowane miedzią i żelazem (odpowiednio próbki PCH-Mont(Cu) oraz PCH-Mont(Fe)). Jak widać próbki zawierające tytan wbudowany w strukturę SiO_2 oraz dodatkowo dotowane metalami przejściowymi wykazują znacznie większą aktywność katalityczną w porównaniu do analogicznych próbek interkalowanych wyłącznie SiO_2 . Należy zwrócić uwagę, że katalizatory te efektywnie działają również w temperaturach przekraczających 400°C , czyli w zakresie wyższym niż komercyjne katalizatory oparte na układzie tlenkowych $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$. Podwyższona aktywność katalityczna jest prawdopodobnie spowodowana obecnością centrów kwasowych, zdolnych do odpowiedniej aktywacji cząsteczek

amoniaku, wygenerowanych poprzez wprowadzenie TiO_2 do struktury podpórek. Katalizatory wykazują wysoką selektywność procesu do azotu, która nawet w temperaturze tak wysokiej jak 550°C nie obniżyła się poniżej poziomu 87%. Para wodna oraz SO_2 są typowymi składnikami gazów spalinowych, które w wielu przypadkach mogą powodować tzw. zatrucie katalizatora, a przez to obniżać efektywność jego pracy. Również dla najaktywniejszych katalizatorów uzyskanych na bazie materiału PCH (PCH-Mont-Ti(Cu) oraz PCH-Mont-Ti(Fe)) przeprowadzono odpowiednie badania stabilności w obecności wymienionych powyżej składników gazów spalinowych [24]. Wyniki tych badań wykazały dużą odporność tej grupy katalizatorów na zatrucie parą wodną i SO_2 . Dlatego materiały PCH wydają się być bardzo interesującymi kandydatami do zastosowań w roli katalizatorów procesu DeNOx.

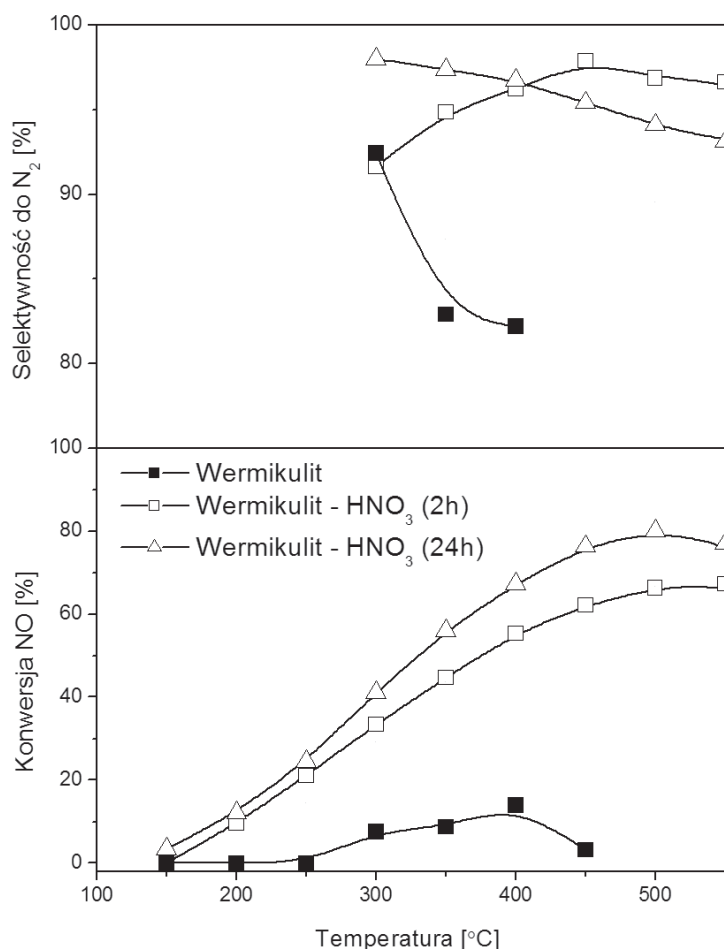


Rys. 17. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności próbek PCH uzyskanych na bazie montmorylonitu interkalowanego podpórkami SiO_2 (seria PCH-Mont) oraz $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ (seria PCH-Mont-Ti) dotowanych miedzią lub żelazem. Mieszanka reakcyjna: $[\text{NH}_3]=0.25\%$, $[\text{NO}]=0.25\%$, $[\text{O}_2]=2.5\%$, $[\text{He}]=97\%$; całkowita szybkość przepływu $40\text{ cm}^3/\text{min}$. masa katalizatora - 0.1 g [24].

Na rysunku 18 zostały przedstawione przykładowe rezultaty badań modyfikowanego kwasowo wermikulitu w roli katalizatora procesu DeNOx. Jak widać już dwugodzinne traktowanie wermikulitu kwasem azotowym spowodowało jego bardzo wyraźną aktywację katalityczną w procesie DeNOx. Rozszerzenie czasu modyfikacji kwasowej do 24 godzin spowodowało dalsze zwiększenie aktywności katalitycznej, jakkolwiek efekt tej nie był już tak wyraźny jak podczas dwóch pierwszych godzin tego procesu. W przypadku próbek krzemianu warstwowego uzyskano wysokie selektywności do azotu, które nie obniżyły się poniżej 90% w całym badanym zakresie temperatur. Tak istotny efekt zwiększenia aktywności katalitycznej będący wynikiem obróbki kwasowej, jak już to wspomniano w poprzednim rozdziale, jest spowodowany zmianą pozycji żelaza, które w wyjściowym wermikulicie znajduje się głównie w wewnętrznej podwarstwy oktaedrycznej (nieдоступnej dla molekuł reagentów biorących udział w procesie katalitycznym). W wyniku działania kwasowego część jonów żelaza ulega wyługowaniu z tej podwarstwy i lokuje się na powierzchni warstw wermikulitowych (Rys. 12).

Porównanie rezultatów badań katalitycznych dla krzemianów warstwowych interkalowanych podpórkami oraz wermikulitu modyfikowanego kwasowo wyraźnie pokazują, że pierwsza grupa materiałów wykazuje zdecydowanie większą aktywność katalityczną w procesie DeNOx. Z kolei

modyfikacja kwasowa krzemianów warstwowych jest zdecydowanie tańsza i dlatego również tego typu katalizatory mogą się w przyszłości okazać się atrakcyjne dla różnego typu zastosowań.



Rys. 18. Wyniki badań procesu DeNOx w obecności próbek wermikulitu modyfikowanego kwasem azotowym przez 2 i 24 godziny. Mieszanina reakcyjna: $[\text{NH}_3]=0.25\%$, $[\text{NO}]=0.25\%$, $[\text{O}_2]=2.5\%$, $[\text{He}]=97\%$; całkowita szybkość przepływu $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. masa katalizatora - 0.1 g [33].

5. Podsumowanie

Krzemiany warstwowe stanowią bardzo atrakcyjny surowiec do produkcji katalizatorów. Jednakże, pomimo bardzo licznych badań tych materiałów pod kątem metod ich modyfikacji oraz prób zastosowania jako katalizatorów ich aplikacje przemysłowe są ograniczone. Z pewnością pewnymi barierami jest stosunkowo wysoki koszt ich modyfikacji (interkalacja), zróżnicowanie pod względem składu chemicznego, fazowego i struktury minerałów pochodzących z różnych złóż, a często również niezadowalająca efektywność w różnych procesach katalizacyjnych. Od wielu lat obserwowany jest istotny postęp w zakresie badań dotyczących modyfikacji krzemianów warstwowych pozwalający na uzyskiwanie materiałów o unikalnych właściwościach, który, w co wierzę, doprowadzi do ich znacznie powszechniejszego stosowania w różnych dziedzinach techniki, a w szczególności w katalizie.

Przedstawione w tym opracowaniu wyniki są rezultatem ponad piętnastoletnich badań prowadzonych w Zakładzie Technologii Chemicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania te były możliwe dzięki wsparciu finansowemu ze środków MNiSW (projekty: PZB-KBN-116/T09/2004, PB 4 T09B 065 22, PB 0884/96T09/98/14) oraz NCN (NN507 426939, NN597 150 32/4091).

Literatura

- [1] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng in *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 19-86
- [2] J.M. Adams, R.W. McCabe in *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 541-582
- [3] R. Burch, *Catal. Today*, **2** (1988) 185
- [4] F. Bergaya, A. Aouad T. Mandalia, in: *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 396-422
- [5] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, A. Rafalska-Łasocha, D. Dudek, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.*, **45** (2003)103
- [6] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, W. Łasocha, R. Dziembaj, *Catal. Today*, **90** (2004) 43
- [7] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D. Olszewska, H. Papp, *Catal. Lett.*, **68** (2000) 95
- [8] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D. Olszewska, A. Węgrzyn, *Catal. Lett.*, **70** (2000) 51
- [9] L. Chmielarz, R. Dziembaj, T. Grzybek, J. Klinik, T. Łojewski, D. Olszewska, A. Węgrzyn, *Solid State Ionics*, **141-142** (2001) 715
- [10] L. Chmielarz, M. Zbroja, P. Kuśtrowski, B. Dudek, A. Rafalska-Łasocha, R. Dziembaj, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **77** (2004) 115
- [11] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Zbroja, B. Gil-Knap, J. Datka, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.*, **53** (2004) 47
- [12] F.J. del Rey-Perez-Caballero, G. Poncelet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **41** (2000) 169
- [13] F.J. del Rey-Perez-Caballero, G. Poncelet, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37** (2000) 313
- [14] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Michalik, B. Dudek, M. Czajka, R. Dziembaj, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **91** (2007) 369
- [15] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Michalik, B. Dudek, Z. Piwowska, R. Dziembaj, *Catal. Today*, **137** (2008) 242
- [16] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature*, **359** (1992) 710
- [17] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Appl. Catal. B: Environ.*, **62** (2006) 369
- [18] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Kruszc, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *J. Porous Mater.*, **12** (2005) 183
- [19] A. Galarneau, A. Barodawalla, T.J. Pinnavaia, *Nature*, **374** (1995) 529
- [20] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Catal. Today*, **114** (2006) 319
- [21] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, M. Drozdek, R. Dziembaj, P. Cool, E.F. Vansant, *Catal. Today*, **119** (2007) 181
- [22] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, Z. Piwowska, B. Dudek, B. Gil, M. Michalik, *Appl. Catal. B: Environ.*, **88** (2009) 33
- [23] L. Chmielarz, B. Gil, P. Kuśtrowski, Z. Piwowska, B. Dudek, M. Michalik, *J. Solid State Chem.*, **182** (2009)1094
- [24] L. Chmielarz, Z. Piwowska, P. Kuśtrowski, B. Gil, A. Adamski, B. Dudek, M. Michalik, *Appl. Catal. B: Environ.*, **91** (2009) 449
- [25] D.W. Jones, *Ann. Rev. Earth and Planetary Sci.*, **7** (1979) 183
- [26] P. Komadel, J. Madejova, in: *Handbook of Clay Science*, (F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagely, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2006 pp. 263-288
- [27] F. Wypych, L.B. Adad, N. Mattoso, A.A.S. Marangon, W.H. Schreiner, *J. Colloid and Interface Sci.*, **283** (2005) 107
- [28] J. Ravichandran, B. Sivasankar, *Clays and Clay Minerals*, **45** (1997) 854
- [29] L. Chmielarz, A. Węgrzyn, M. Wojciechowska, S. Witkowski, M. Michalik, *Catal. Lett.*, **141** (2011) 1345
- [30] L. Chmielarz, P. Kuśtrowski, A. Rafalska-Łasocha, D. Majda, R. Dziembaj, *Appl. Catal. B: Environ.*, **35** (2002) 195
- [31] A. Heyden, N.Hansen, A.T. Bell, F.J. Keil, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 17096
- [32] M.S. Ramos, M.S. Santos, L.P. Gomes, A. Albornoz, M.C. Rangel, *Appl. Catal. A: Gen.*, **341** (2008) 12

- [33] L. Chmielarz, A. Kowalczyk, M. Michalik, B. Dudek, Z. Piwowarska, A. Matusiewicz, *Appl. Clay Sci.*, **49** (2010) 156
- [34] L. Chmielarz, M. Wojciechowska, M. Rutkowska, A. Adamski, A. Węgrzyn, A. Kowalczyk, B. Dudek, P. Boroń, M. Michalik, A. Matusiewicz, *Catal. Today*, **191** (2012) 25
- [35] <http://oehha.ca.gov/multimedia/biomon/pdf/1208vanadium.pdf>
- [36] G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, *Appl. Catal. B: Environ.*, **18** (1998) 1
- [37] H. Bosch, F.J. Janssen, *Catal. Today*, **2** (1988) 369
- [38] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, *Appl. Clay Sci.*, **53** (2011) 164