

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

MODIFIKOVANÉ ZEOLITICKÉ KATALYZÁTORY PRO SYNTÉZU ADAMANTANU

MARKÉTA NAVRÁTILOVÁ a KAREL SPORKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: marketa.navratilova@vscht.cz

Došlo dne 17.III.2000

Klíčová slova: adamantan, zeolit Y, iontová výměna, vápník, lanthan

1. Úvod

Adamantan je významným produktem v oblasti tzv. chemických specialit. Uplatnění nacházejí zejména jeho biologicky aktivní deriváty jako léčiva¹ a některé jeho sloučeniny se využívají při zlepšování vlastností polymerů². V České republice je jediným výrobcem adamantanu Lachema a.s. Brno. Současná výroba adamantanu je odvozena ze Schleyerovy syntézy³. Výchozí surovinou je dicyklopentadien, který se s použitím běžných hydrogenačních katalyzátorů téměř se stoprocentním výtěžkem hydrogenuje na tricykloodekan. Dicyklopentadien se vyskytuje ve formě *exo* a *endo*-izomerů. Komerční dicyklopentadien obsahuje převážně *endo*-formu a protože při jeho hydrogenaci nedochází k izomeraci, je produktem *endo*-tricykloodekan (rovnice 1). Druhým stupněm syntézy adamantanu je izomerace *endo*-tricykloodekanu. Již první práce na toto téma prokázaly^{3,4}, že se *endo*-tricykloodekan nejprve izomeruje na *exo*-tricykloodekan a ten se následně přeměňuje na adamantan (rovnice 2).

Výše uvedená izomerace je kysele katalyzovanou reakcí, a proto jsou klasickými katalyzátory hlinité halogenidy, které byly také úspěšně použity v průmyslové praxi⁵. V současné době, kdy jsou pozorně sledovány dopady průmyslových výrobních na životní prostředí, představuje používání těchto halogenidů značnou ekologickou zátěž; je tedy aktuální otázka jejich nahrazení jinými, méně problematickými katalyzátory.

Zeolity procházejí poslední desetiletí stálým rozvojem, který je způsoben především pestrou škálou jejich katalytických vlastností a snadnou modifikovatelností. V průmyslovém měřítku našly uplatnění především v oblasti kysele

katalyzovaných reakcí⁶. Syntézou adamantanu na zeolitických katalyzátorech se v 70. a 80. letech zabývala japonská firma Idemitsu Kosan Co. Ltd., která získané poznatky publikovala v patentech⁷⁻¹⁰. Přehled získaných poznatků o syntéze adamantanu na zeolitických katalyzátorech byl publikován v tomto časopise¹¹.

Z dosud získaných výsledků¹² je patrné, že vhodným komerčně dostupným zeolitem pro syntézu adamantanu je především z hlediska aktivity zeolit Y v H⁺ kationtové formě, který obsahuje dostatek Brønstedových kyselých aktivních center. Aktivitu i selektivitu zeolitu ovlivňuje modul zeolitu. Zároveň se však ukázalo, že pro případné průmyslové využití je zejména aktivita katalyzátoru nedostatečná a že zeolity pro syntézu adamantanu je vhodné modifikovat.

Cílem této práce bylo připravit modifikované zeolity a porovnat jejich katalytické působení s původními zeolity. Jako výchozí prekursor katalyzátorů byly použity komerční zeolity Y, které byly modifikovány iontovou výměnou. Vzhledem k tomu, že hlavními směry při modifikaci se zdají být výměna ionty kovů alkalických zemin a ionty vzácných zemin, jako zástupci těchto skupin byly vybrány ionty vápníku a lanthanu.

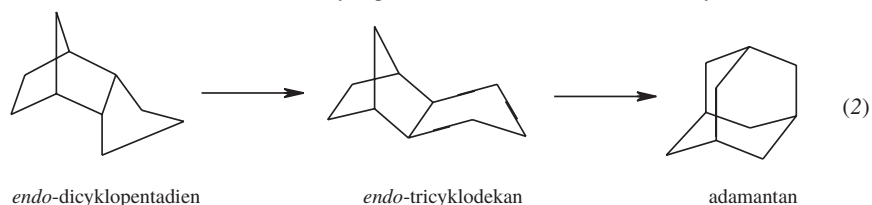
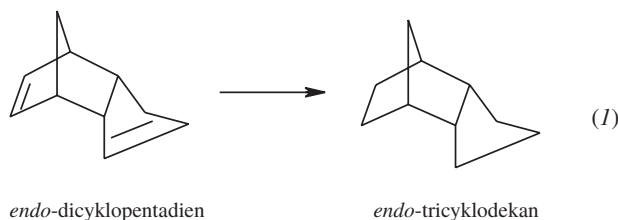
2. Experimentální část

Katalyzátory

Všechny použité katalyzátory byly připraveny z komerčních zeolitů NaY (obchodní označení 1464) firmy Tosoh a NH₄Y (obchodní označení CBV 300) firmy Zeolyst International v práškové formě (tabulka I).

Příprava modifikovaných zeolitů

Zeolity CaNaY a LaNaY byly připraveny iontovou výměnou ze zeolitu NaY a zeolity CaNH₄Y a LaNH₄Y iontovou výměnou ze zeolitu NH₄Y. Iontové výměny byly prováděny v roztoku dusičnanu vápenatého, resp. lanthanitého při teplotě 80 °C a na 1 g zeolitu bylo použito 100 ml roztoku. Před měřeními katalytické aktivity byly zeolity aktivovány na vzdu-



Tabulka I
Charakteristiky zeolitů použitých pro syntézu adamantanu

Označení	Modul	Modifikace	$c(\text{Ca}, \text{La})^a$ $\cdot 10^3$	$n(\text{Ca}, \text{La})^b$ $\cdot 10^4$
NH ₄ Y	2,6	–	0	0
CaNH ₄ Y	2,6	Ca	7,84	7,84
LaNH ₄ Y	2,6	La	7,27	7,27
NaY	2,8	–	0	0
CaNaY	2,8	Ca	8,33	8,33
LaNaY	2,8	La	7,19	7,19

^a Počáteční koncentrace vápníku, resp. lanthanu v roztoku ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), ^b látkové množství vápníku, resp. lanthanu v zeolitu ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{kat}}$)

chu při teplotě 550 °C (vyhřátí trvalo 15 min) po dobu 5 h. Zeolity CaNH₄Y a LaNH₄Y přitom přecházejí na CaHY a LaHY.

Katalytická izomerace

Experimenty byly prováděny v míchaném autoklávu při teplotě 270 °C. Násadu tvořil *endo*-tricyklohexan (Aldrich) rozpuštěný v 250 ml cyklohexanu (Lachema). Poměr substrátu a katalyzátoru byl 1:1. Autokláv byl propláchnut a natlakován vodíkem. Celkový tlak 5 MPa zahrnoval tlak vodíku (2 MPa) a tenzi par rozpouštědla (při teplotě 270 °C má cyklohexan tenzi 3,2 MPa). V průběhu experimentu byly odebrány vzorky reakční směsi. Pro vyjádření aktivity a selektivity testovaných katalyzátorů byly definovány následující veličiny:

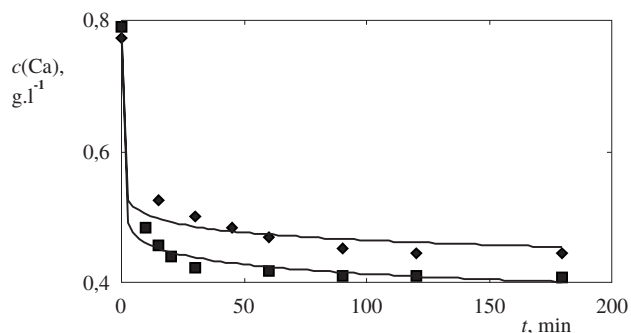
$$\text{konverze} = 100 - w(\text{endoTCD}) \quad (\%)$$

$$\text{selektivita na adamantan} = w(\text{ADM})/\text{konverze} \quad (\%)$$

kde $w(\text{endoTCD})$ je obsah *endo*-tricyklohexanu v reakční směsi (hm.%) a $w(\text{ADM})$ je obsah adamantanu v reakční směsi (hm.%).

Analytické metody

Obsah vápníku a lanthanu v zeolitu byl určován nepřímo tak, že byl sledován úbytek vápníku, resp. lanthanu z roztoku při iontové výměně. Koncentrace vápníku i lanthanu v roztoku



Obr. 1. Průběh iontové výměny ionty vápníku na zeolitu NaY (■) a NH₄Y (◆) (teplota 80 °C)

byla stanovována chelatometrickou titrací¹³. Vzorky reakční směsi byly analyzovány na plynovém chromatografu Finnigan, který byl vybaven kapilární kolonou DB-5 (délka 50 m, vnitřní průměr 0,32 mm, síla filmu 1 μm) a FID detektorem. Analýza byla prováděna izotermně při teplotě 140 °C a relativní retenční časy složek reakční směsi vzhledem k rozpouštědlu byly: cyklohexan (1 min), *trans*-dekalín (2,45 min), *exo*-tricyklohexan (2,52 min), adamantan (2,78 min) a *endo*-tricyklohexan (2,83 min).

3. Výsledky a diskuse

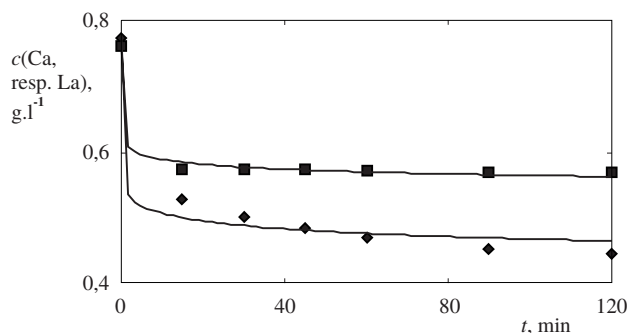
3.1. Iontová výměna

Iontovou výměnou byly připraveny modifikované zeolity CaNaY a LaNaY; zeolity CaHY a LaHY byly získány iontovou výměnou na zeolitu NH₄Y, který při aktivaci přešel do formy HY. Iontová výměna přímo na komerčním zeolitu HY neprobíhala. To může být způsobeno stabilizačními úpravami výrobce, při kterých jednak mohla být porušena krystalinita zeolitu a jednak se kationty mohly přesunout do málo přístupných kationických poloh.

Průběh iontové výměny s vápníkem na zeolitech NaY a NH₄Y dokumentuje obr. 1.

Z obrázku je zřejmé, že rozhodující část iontů se vymění v prvních cca deseti minutách a dále jsou pozorovány pouze malé změny v koncentraci vápníku v roztoku. Po dvou hodinách již zvolenou analytickou metodou nebyly prokázány žádné změny.

Na zeolitech NaY a NH₄Y probíhá iontová výměna odlišně. Počáteční rychlost výměny u obou zeolitů je stejná, ale u zeolitu NH₄Y se vymění méně iontů než u zeolitu NaY. Vzhledem k tomu, že byly iontové výměny prováděny za stejných podmínek (teplota, koncentrace vyměňovaných iontů v roztoku, poměr zeolitu k roztoku, typ zeolitu a jeho porézní struktura, poměr Si/Al a obsah kationtů v zeolitu), je třeba rozdíly hledat v charakteru vyměňovaných iontů. Oba ionty mají stejný oxidační stav, ale liší se velikostí¹⁴. Průměr sodného kationtu je 98 pm, zatímco průměr amonného kationtu je větší (143 pm), což může zhoršovat jeho pohyblivost. Dalším významným faktorem při iontové výměně je místo uložení kationtu. Obecně snáze vyměnitelné jsou kationty na různých místech uvnitř velké kavity ve struktuře zeolitu Y; kationty v hexagonálním hranolu, v malé kavitě a v kubooktaedru jsou při iontové výměně těžko vyměnitelné. Umístění kationtu



Obr. 2. Průběh iontové výměny ionty vápníku (◆) a lanthanu (■) na zeolitu NaY (teplota 80 °C)

NN_4^+ může být u zeolitu NH_4Y méně příznivé pro iontovou výměnu než umístění kationtu Na^+ u zeolitu NaY .

Důležitým faktorem je také opracování zeolitu po syntéze (především termální nebo hydrotermální úpravy), o kterých však nejsou od výrobce k dispozici žádné informace. Protože však zeolity pocházejí od dvou různých výrobců, je pravděpodobné, že byly opracovány různými způsoby.

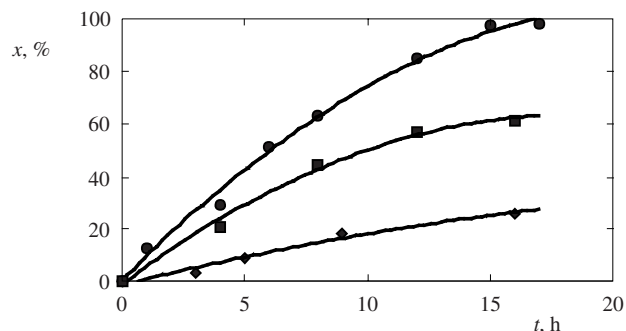
Stejně rozdíly jako při iontové výměně vápníkem na zeolitech NaY a NH_4Y byly zjištěny i při iontové výměně lanthanem.

Obrázek 2 dokumentuje rozdíly při iontové výměně vápníkem a lanthanem a potvrzuje známou skutečnost, že ionty s vyšším mocenstvím (v tomto případě ionty lanthanu) se vyměňují obtížněji.

3.2. Syntéza adamantanu na zeolitech Y modifikovaných vápníkem a lanthanem

Při sledování vlivu modifikace zeolitů NaY a NH_4Y na aktivitu a selektivitu při syntéze adamantanu byly použity zeolity uvedené v tabulce I. Obsah vápníku a lanthanu v zeolitu je uveden v molech prvku na gram katalyzátoru a je pro oba prvky přibližně stejný.

Porovnání aktivity modifikovaných zeolitů s odpovídajícími nemodifikovanými zeolity je na obr. 3 pro zeolity NaY – CaNaY – LaNaY a na obr. 4 pro zeolity HY – CaHY – LaHY . Závislosti konverze výchozího *endo*-tricyklohexanu na reakční době potvrzují již dříve zjištěnou skutečnost, že zeolity se sodným kationtem vykazují podstatně nižší aktivitu než s H^+ kationtem⁷.

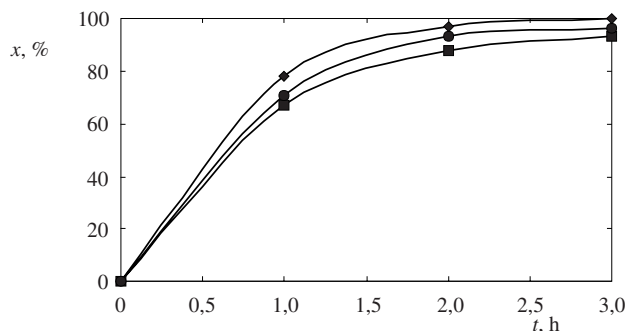


Obr. 3. Závislost konverze *endo*TCD (x , %) na reakční době pro zeolity NaY (◆)– CaNaY (■)– LaNaY (●) při syntéze adamantanu, teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr katalyzátor/substrát = 1

U zeolitů se sodným kationtem dochází při modifikaci ke zřetelnému zvýšení aktivity. Zavedením vícemocných iontů se dosahuje tvorby kyselých aktivních center v zeolitu. Hydratovaný vápenatý kationt kompenzuje dva sousední tetraedrální hliníkové atomy. Při tepelném opracování zeolitu pak dochází k odštěpení protonu z hydratovaného vápenatého iontu a vzniká kyselá hydroxylová skupina se skeletálním kyslíkem (schéma 1). Stejně děje probíhají i v případě lanthanu jen s tím rozdílem, že jeden atom lanthanu kompenzuje tři skeletální hliníkové atomy. Modifikované zeolity CaNaY a LaNaY vykazují vyšší kyselost než zeolit NaY a jsou proto aktivnější pro kyselé katalyzovanou izomeraci *endo*-tricyklohexanu na adamantan.

U zeolitů HY se modifikací mírně snižuje aktivita, což je způsobeno tím, že ionty vápníku i lanthanu se dostávají do zeolitu na úkor H^+ kationtů a tím se snižují celkovou kyselost zeolitu. Při iontové výměně se vyměňují jednomocné amonné ionty za dvojmocné vápenaté nebo trojmocné lanthanité a při tepelném opracování se zbylé amonné ionty přeměňují na protony a tvoří se nové hydroxylové skupiny. U vícemocného iontu se však netvoří stejný počet hydroxylových skupin jako je mocenství přítomného iontu, a proto jsou modifikované zeolity méně kyselé než zeolit HY . Zajímavá je skutečnost, že aktivita zeolitu LaHY je vyšší než zeolitu CaHY . Tento jev by však bylo možné diskutovat až po změření koncentrací hydroxylových skupin pomocí IČ spektroskopie.

Izomerace *endo*-tricyklohexanu na zeolitech neprobíhá pouze směrem k *exo*-tricyklohexanu a adamantanu (rovnice 2), nýbrž zahrnuje celou řadu dalších reakcí. Nejvýznamnější je tvorba *trans*-dekalinu. V reakční směsi lze analyticky



Obr. 4. Závislost konverze *endo*TCD (x , %) na reakční době pro zeolity HY (◆)– CaHY (■)– LaHY (●) při syntéze adamantanu, teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr katalyzátor/substrát = 1

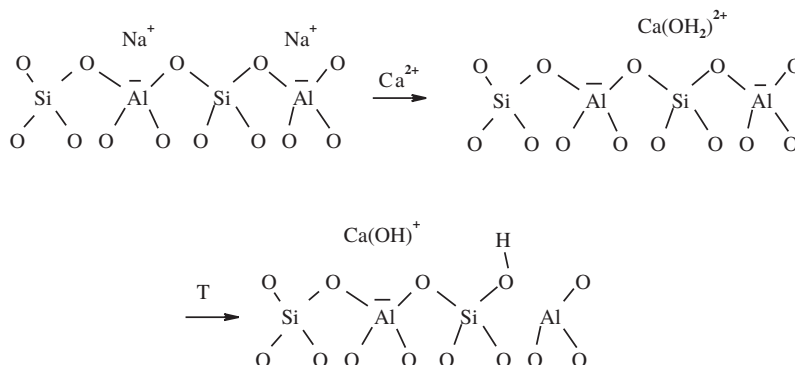


Schéma 1

Tabulka II

Složení reakčních směsí (v hm. %) a selektivita na adamantan (S_{ADM}) při použití modifikovaných HY zeolitů (teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr substrát:katalyzátor = 1)

Zeolit	<i>endo</i> TCD ^a	<i>exo</i> TCD ^b	ADM ^c	<i>t</i> -DEK ^d	Ostatní	S_{ADM} [%]
<i>konverze endoTCD 70 %</i>						
HY	30,0	63,3	3,5	3,2	–	5,0
CaHY	30,0	57,9	6,5	5,6	–	9,3
LaHY	30,0	59,8	5,7	4,5	–	8,1
<i>konverze endoTCD 90 %</i>						
HY	10,0	78,4	5,9	5,7	–	6,6
CaHY	10,0	69,5	10,5	8,6	1,4	11,7
LaHY	10,0	64,2	11,7	7,1	7,0	13,0

^a *endo*-Tricyklodekan, ^b *exo*-tricyklodekan, ^c adamantan, ^d *trans*-dekalin

zachytit další látky, které mají menší molekulu než tricyklodekan a vznikají různými štěpnými reakcemi. Proto je vedle aktivity velmi významná i selektivita zeolitických katalyzátorů. Kinetický popis sledovaného systému následných reakcí je složitý a v tomto příspěvku není diskutován, pro selektivitu reakce je však významná skutečnost, že rychlost přeměny *exo*-tricyklodekanu (meziprodukt) je nižší než rychlost přeměny *endo*-tricyklodekanu (výchozí látka). Tabulka II udává složení reakčních směsí při použití zeolitů HY–CaHY–LaHY při stejných konverzích výchozího *endo*-tricyklodekanu. Výsledky experimentů ukazují, že přítomnost vápníku i lanthanu příznivě ovlivňuje selektivitu reakce na adamantan. Do jisté míry je tato skutečnost ovlivněna tím, že na zeolitech CaHY a LaHY reaguje meziprodukt *exo*-tricyklodekan rychleji, zároveň je však na těchto zeolitech vyšší poměr adamantan/*trans*-dekalin.

4. Závěr

Při studiu iontové výměny na komerčním zeolitu Y ionty vápníku a lanthanu bylo zjištěno, že na zeolitu se sodným kationtem probíhá iontová výměna do vyššího stupně než na zeolitu s amonným kationtem. Modifikace vápenatými i lanthanitými ionty ovlivňuje aktivitu katalyzátorů při syntéze adamantanu tak, že aktivita zeolitů roste v řadě: NaY < CaNaY < LaNaY << CaHY < LaHY < HY. Přítomnost vápenatých i lanthanitých iontů v zeolitu HY zvyšuje selektivitu izomerace tricyklodekanu na adamantan. Z dosavadních výsledků vyplývá, že zeolitické katalyzátory lze využít pro syntézu adamantanu, nelze však dosud činit závěry o jejich možné průmyslové aplikaci.

Autoři děkují Ministerstvu průmyslu a obchodu České republiky (grant PZ-CU/25) a Grantové agentuře České republiky (grant 104/99/0840) za finanční podporu.

LITERATURA

1. Lachema a.s.: *Výrobní program čisté a speciální chemie*, Brno 1999.
2. Macháček V., Landová M.: Chem. Listy 76, 753, (1982).
3. Schleyer P. v. R.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3292 (1957).
4. Schleyer P. v. R., Donaldson M. M.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4645 (1960).
5. Hála S., Kuraš M., Landa S., Tichý Z. (VŠCHT Praha): CS 135 674 (1970); Chem. Abstr. 74, 124987.
6. Hagen J.: *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley, Weinheim 1999
7. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): DE 2 419 620 (1974); Chem. Abstr. 82, 72578.
8. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 75 112 348 (1975), Chem. Abstr. 83, 192684 (1975).
9. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 75 149 659 (1975), Chem. Abstr. 84, 43 468 (1975).
10. Iida H., Honna K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 60 246 333 (1985), Chem. Abstr. 105, 6222 (1985).
11. Navrátilová M., Sporka K.: Chem. Listy 92, 998 (1998).
12. Navrátilová M., Sporka K.: Appl. Catal. A, v tisku.
13. Příbil R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.
14. Küster-Thiel: *Chemicko-analytické výpočetní tabulky*. Academia, Praha 1987.

M. Navrátilová and K. Sporka (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Modified Zeolitic Catalysts for the Adamantane Synthesis**

NaY and HY zeolites were modified by the ion exchange for Ca and La ions and used as catalysts for the adamantane synthesis by isomerization of *endo*-tricyclodecane. The presence of Ca and La ions enhances the NaY zeolite activity and slightly decreases the HY zeolite activity. CaHY and LaHY zeolites show a higher selectivity for adamantane.