

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Transformacje cząsteczek organicznych uczestniczących w procesie konwersji etanolu do węglowodorów (ETH) na zeolitach śledzone metodami czasowo-rozdzielczej spektroskopii w podczerwieni



UNIwersytet
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

Kinga Maria Gołabek

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. Kingi Góry-Marek, prof. UJ

Kraków 2019

Obecność w strukturze zeolitów mocnych centrów o protonowym i aprotonowym charakterze, stanowi jedną z fundamentalnych cech decydujących o ich szerokim zastosowaniu w roli katalizatorów. Architektura kanałów o ściśle określonej geometrii zapewnia nie tylko wysoką kształtoselektywność wobec substratu, produktu czy też produktu pośredniego ale również odgrywa istotną rolę w procesie adsorpcji, aktywacji i transformacji konkretnego reagenta poprzez efekt uwięzienia (*ang. confinement effect*). Co więcej, rozmiar wnęk utworzonych na przecięciu kanałów w znaczący sposób reguluje proces transportu reagentów do i od centrów aktywnych. Ograniczenie dyfuzyjne mogą mieć kluczowe znaczenie dla aktywności, selektywności oraz czasu życia potencjalnych katalizatorów. Zdefiniowanie roli poszczególnych właściwości katalizatora (liczby oraz dystrybucji protonowych centrów kwasowych, obecności drugorzędowego systemu mezoporów, czy geometrii wnęk powstałych na skrzyżowaniu kanałów) decyduje o ukierunkowaniu procesu na poszczególne ścieżki i tym samym umożliwia projektowanie katalizatorów charakteryzujących się optymalnymi (dla danej reakcji katalitycznej) właściwościami strukturalnymi, teksturalnymi oraz kwasowymi. Przedstawione zadanie wymaga jednak zastosowania technik badawczych umożliwiających obserwację badanych procesów w sposób niezakłócający przebieg reakcji, w warunkach jak najbardziej zbliżonych do panujących w realnym procesie przemysłowym. Uzyskane wyniki powinny dostarczyć informacji o stanie powierzchni katalizatora oraz składzie produktów w fazie gazowej. To właśnie obserwacja zjawisk dyfuzji, adsorpcji, transformacji substratów w produkty pośrednie i końcowe jest nieodzowna dla właściwej interpretacji mechanizmu reakcji katalitycznej. Analiza wspomnianych zjawisk możliwa jest dzięki zastosowaniu czasowo-rozdzielczych technik spektroskopowych jak i w warunków prowadzenia procesu: *in situ* czy *operando*.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki uzyskane na drodze implementacji nowatorskiej techniki spektroskopowej (*2D COS*) umożliwiającej śledzenie zmian zachodzących na powierzchni katalizatora w trakcie procesu katalitycznego w warunkach możliwie najbliższym warunkom przemysłowym. Detekcja subtelnych zmian w intensywności pasm diagnostycznych reagentów o zbliżonych częstości pasm obecnych w widmach, których czas rejestracji jednego skanu trwa ułamki sekund jest niemożliwe przy zastosowaniu metody analizy widm różnicowych. Zastosowanie spektroskopii korelacyjnej (*2DCOS IR*) pozwoliło więc na detekcję subtelnych zmian w intensywnościach pasm identyfikujących poszczególne reagenty, ale umożliwiło także wnioskowanie tak o wzajemnej relacji zmian jak również ich sekwencji. Opracowanie nowej metodologii pomiarowej wymagało dobrania odpowiednich warunków eksperymentalnych dla reakcji modelowej, w której liczba reagentów pojawiających się z podstawowym procesie jak i reakcjach ubocznych była zdefiniowana. W celu weryfikacji zasadności zaproponowanej metodologii badań czasowo-rozdzielczych wykorzystano proces izomeryzacji ksilenów; reakcję stanowiącą jeden z etapów syntezy wyższych węglowodorów w procesie *ETH*. Wyniki uzyskane z analizy spektroskopowej odniesiono do parametrów katalitycznych poszczególnych katalizatorów.

Stwierdzono, iż reakcji izomeryzacji ksilenów prowadzonej na powierzchni katalizatorów zeolitowych o oknach 10-członowych w istotnym stopniu towarzyszy reakcja transalkilacji. Zarówno proces izomeryzacji jak i dysproporcjonacji ksilenów oraz transalkilacji toluenu katalizowany jest poprzez centra protonowe zlokalizowane w szkielecie glinokrzemianów.

Zmniejszenie stężenia centrów kwasowych typu Brønsteda wewnątrz kanałów i/lub rozwinięcie drugorzędowego systemu mezoporów skutkowało jednak znaczącym obniżeniem selektywności do pożądanego produktu, tj. *p*-ksylenu. W toku badań stwierdzono, iż kluczową właściwością zeolitów decydującą o mechanizmie reakcji izomeryzacji ksylenów jest obecność wnęk, których rozmiar determinuje wielkość oraz geometrię produktu pośredniego. To rodzaj powstającego produktu pośredniego decyduje o przebiegu reakcji wg mechanizmu, jedno- lub dwucząsteczkowego. Z kolei architektura porów (kanały proste, sinusoidalne) decyduje o transporcie izomerów ksylenu a tym samym o selektywności do pożądanego izomeru, tj. *para*-ksylenu. Tym samym dowiedziono, że zawady steryczne (lub ich brak) będące konsekwencją aranżacji kanałów istotnie limitują proces dyfuzji reagentów, warunkując wydajność procesu nawet w obecności katalizatorów zeolitowych o optymalnych właściwościach kwasowych.

Opracowanie warunków eksperymentalnych jak i procedury pomiarowej umożliwiło, już w dalszej kolejności, wykazanie celowości zastosowania dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej do analizy mechanizmu reakcji dehydratacji etanolu. Ze względu na złożoność zjawisk towarzyszących zarówno procesowi adsorpcji jak i transformacji alkoholu etylowego, interpretacja zmian zachodzących w trakcie trwania reakcji stanowiła duże wyzwanie, tak w aspekcie identyfikacji pasm diagnostycznych jak i badań transformacji reagentów o zbliżonej charakterystyce spektroskopowej. Zastosowanie dwuwymiarowej spektroskopii korelacyjnej umożliwiło scharakteryzowanie szlaku reakcji dehydratacji etanolu w obecności zeolitów o dedykowanej sekwencji atomów glinu w szkielecie zeolitu ZSM-5, w ściśle zdefiniowanych zakresach temperatur. Dowiedziono, że obecność sekwencji Al-Si₍₂₎-Al, definiowanych jako pary glinowe, poprzez silną stabilizację cząsteczek alkoholu wymusza proces dehydratacji poprzez ścieżkę dysocjacyjną z utworzeniem grupy alkoksylowej. Z kolei, występowanie w szkielecie zeolitu ZSM-5 atomów glinu w postaci izolowanych atomów ukierunkowuje reakcję dehydratacji na ścieżkę asocjacyjną poprzez formowanie adduktów tworzonych przez niesprotonowane cząsteczki. Stwierdzono, iż wraz ze wzrostem temperatury następuje reorganizacja adduktów zarówno na powierzchni zeolitu zawierającego w szkielecie izolowane atomy jak i pary glinowe, co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia wydajności procesu do pożądanego etylenu.

W toku eksperymentów udowodniono, iż dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna jest skuteczną metodą analizy zmian zachodzących na jednowymiarowych widmach IR rejestrowanych w trakcie procesów zachodzących na powierzchni katalizatorów, a których detekcja byłaby niemożliwa przy wykorzystaniu standardowych metod analizy widm. Dodatkowo, technika ta pozwala na interpretację ewolucji poszczególnych pasm reagentów o zbliżonych częstościach (w wielu przypadkach nakładających się pasm) a w konsekwencji umożliwia określenie sekwencji zmian w stężeniach reagentów. Dwuwymiarowa spektroskopia korelacyjna dostarcza zatem szerokich możliwości analizy ścieżek transformacji reagentów, a przy zastosowaniu technik szybkiego skanowania także detekcji i charakterystyki krótko żyjących produktów pośrednich konkretnych reakcji katalitycznych. Dopelnienie wspomnianej charakterystyki spektroskopowej mogą stanowić pomiary z wykorzystaniem reagentów znakowanych izotopowo. Implementacja takiej metodologii pozwoli na wnikliwą analizę reorganizacji wybranej grupy atomów na drodze reakcji chemicznej.

Lista prac związanych z tematem rozprawy doktorskiej lub zawierających część przedstawionych w niej wyników:

1. **K. Gołąbek**, K. Tarach, K. Góra-Marek
2D COS analysis of m-xylene transformation over medium-pore zeolites;
Microporous and Mesoporous Materials, 266, 90-101, **2018**
2. **K. Gołąbek**, K. Tarach, K. Góra-Marek
Xylenes transformation over zeolites ZSM-5 ruled by acidic properties;
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 192, 361-367, **2018**
3. **K. Gołąbek**, K. Tarach, K. Góra-Marek
Ethylene formation by dehydration of ethanol over medium pore zeolites;
Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 192, 464-471, **2018**
4. **K. Gołąbek**, K. Tarach, K. Góra-Marek
Standard and rapid scan infrared spectroscopic studies of o-xylene transformations in terms of pore arrangement of 10-ring zeolites – 2D COS analysis; Dalton Transaction, 46, 9934-9950, **2017**
5. K. Tarach, **K. Gołąbek**, M. Choi, K. Góra-Marek
Quantitative infrared spectroscopic studies and 2D COS analysis of xylenes isomerization over hierarchical zeolites; Catalysis Today, 283, 158-171, **2017**