

**STRESZCZENIE ROZPRAWY
DOKTORSKIEJ**

**Zastosowanie symulacji molekularnych
adsorpcji do modelowania przebiegu
quasi-równowagowej termodesorpcji
węglowodorów z materiałów mikroporowatych**



**UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE**

Andrzej Sławek

Praca dyplomowa przedstawiona na stopień doktora, realizowana pod opieką dr. hab. Wacława Makowskiego, prof. UJ, w Zespole Katalizy Heterogenicznej i Fizykochemii Ciała Stałego II

Wydział Chemii
Kraków 2019

Praca doktorska składa się z następujących publikacji:

- I. Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Bartosz Marszałek, Salvador R. G. Balestra, Waław Makowski, Sofia Calero
Adsorption of n-Alkanes in MFI and MEL: Quasi-Equilibrated Thermodesorption Combined with Molecular Simulations
Journal of Physical Chemistry C **2016**, *120*, 25338–25350
- II. Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Bartosz Marszałek, Waław Makowski, Sofia Calero
Quasi-Equilibrated Thermodesorption Combined with Molecular Simulation for Adsorption and Separation of Hexane Isomers in Zeolites MFI and MEL
Journal of Physical Chemistry C **2017**, *121*, 19226–19238
- III. Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Bartosz Marszałek, Waław Makowski, Sofia Calero
Ordering of n-Alkanes Adsorbed in the Micropores of AlPO₄-5: A Combined Molecular Simulations and Quasi-Equilibrated Thermodesorption Study
Journal of Physical Chemistry C **2017**, *121*, 25292–25302
- IV. Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Karolina Grzybowska, Susana Valencia, Fernando Rey, Waław Makowski, Sofia Calero
Adsorption of Alkanes in Zeolites LTA and FAU: Quasi-Equilibrated Thermodesorption Supported by Molecular Simulations
gotowy manuskrypt
- V. Andrzej Sławek, José Manuel Vicent-Luna, Bartosz Marszałek, Barbara Gil, Russel E. Morris, Waław Makowski, Sofia Calero
Gate-Opening Mechanism of Hydrophilic-Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Molecular Simulations and Quasi-Equilibrated Desorption
Chemistry of Materials **2018**, *30*, 5116–5127

Tematyka tej pracy doktorskiej obejmuje doświadczalne badania adsorpcji alkanów w materiałach mikroporowatych metodą quasi-równowagowej temperaturowo-programowanej desorpcji i adsorpcji (QE-TPDA) oraz odpowiadające im symulacje molekularne mające na celu zaawansowaną interpretację wyników doświadczalnych.

Adsorpcja jest zjawiskiem adhezji atomów, jonów lub cząsteczek na powierzchni ciała stałego, który nazywany jest adsorbentem. Większość adsorbentów stanowią materiały porowate, których wewnętrzna struktura poprzecinana jest siecią kanałów i komór, do których wnikać (tj. ulegać adsorpcji)

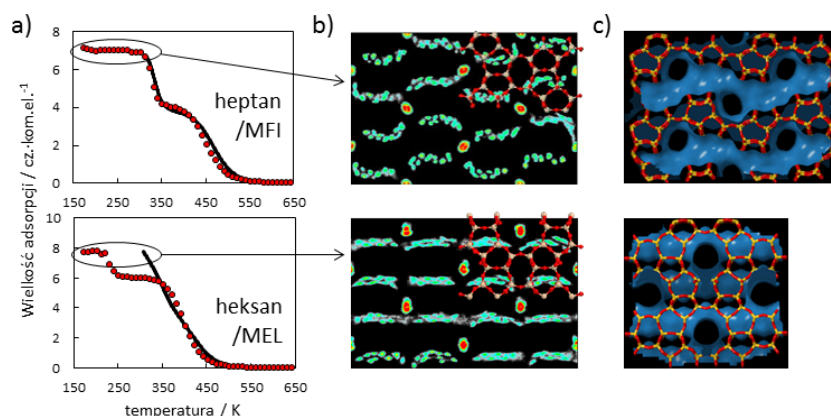
mogą cząsteczki-goście. Kanały o średnicy mniejszej niż 2 nm nazywa się mikroporami. Materiały mikroporowate znajdują liczne zastosowania technologiczne m.in. jako katalizatory do produkcji paliw płynnych lub adsorbenty do oczyszczania lub rozdziału gazów i cieczy. Większość zastosowań materiałów mikroporowatych opiera się na fakcie, że średnice ich kanałów są porównywalne z rozmiarami cząsteczek adsorbentu. Z tego względu szczegółowe badania nad porowatością tych materiałów są niezwykle istotne.

W części eksperymentalnej do badania właściwości adsorpcyjnych korzystano z nowatorskiej techniki QE-TPDA, która została opracowana przez promotora tej pracy. Odróżnia się ona od standardowo wykorzystywanych metod już na poziomie koncepcji. Porowatość zwykle bada się w ujęciu izotermicznym, gdzie przy ustalonej temperaturze zmienia się ciśnienie cząsteczkowe adsorbentu, które wpływa na wielkość adsorpcji. W metodzie QE-TPDA równowagę adsorpcyjno-desorpcyjną steruje się poprzez precyzyjne zmiany temperatury próbki będącej w ciągłym kontakcie z adsorbentem o zadanym ciśnieniu cząsteczkowym (zawartym w gazie nośnym omywającym badaną próbkę). Głównymi korzyściami wynikającymi z takiego podejścia jest szybsze ustalanie się stanów chwilowej równowagi adsorpcyjno-desorpcyjnej. Inną istotną zaletą techniki QE-TPDA jest szeroki wybór cząsteczek-sond, które mogą być dobierane do badanych materiałów i ich potencjalnych zastosowań.

W części obliczeniowej podjęto się odtworzenia wyników QE-TPDA na drodze symulacji molekularnych metodą Monte Carlo (MC). Od ponad dwóch dekad obliczenia tego typu są z powodzeniem wykorzystywane do badania adsorpcji w materiałach mikroporowatych. W szeregu osobnych symulacji przeprowadzonych dla różnych wartości ciśnienia lub temperatury można odtworzyć przebieg równowagi adsorbent-adsorbent. Główną przewagą modelowania molekularnego nad większością technik eksperymentalnych jest bezpośredni wgląd w zachodzące zjawiska na poziomie molekularnym. Obliczenia pozwalają m.in. na określenie preferowanych miejsc lokowania się cząsteczek adsorbentu w strukturze adsorbentu, a także na wyznaczenie różnych składowych energii układu adsorbent-adsorbent, przykładowo ciepła adsorpcji.

W pomiarach QE-TPDA rejestruje się tzw. profile QE-TPDA, które przekształcić można w izobary adsorpcji, czyli zależności wielkości adsorpcji od temperatury przy stałym ciśnieniu. Na rysunku 1a zestawiono wybrane eksperymentalne (linie) oraz wysymulowane (punkty) izobary adsorpcji n-alkanów na zeolitach MFI i MEL. W publikacji I, korzystając z symulacji MC, udało się odtworzyć wyniki QE-TPDA dla adsorpcji n-alkanów C₅-C₁₀ w zeolicie MFI oraz C₅-C₈ w zeolicie MEL. Jest to o tyle istotne, że zeolit ZSM-5, czyli protonowa forma zeolitów typu MFI, bierze udział w procesie krakingu katalitycznego ciężkich cząsteczek parafin.

Ze względu na swoją prostotę były to także bardzo dobre układy wyj-



Rysunek 1: a) Eksperymentalne (czarne linie) oraz wysymulowane (czerwone punkty) izobary adsorpcji n-heptanu w MFI oraz n-heksanu w MEL. b) Mapy obsadzenia struktur dla warunków nasycenia. c) Struktura sieci MFI oraz MEL z uwzględnieniem systemu kanałów.

ściowe do modelowania technikami komputerowymi. Wykorzystanie do tego celu pól siłowych opracowanych i sprawdzonych wcześniej dla klasycznych izoterm adsorpcji stawia metodę QE-TPDA na równi z metodami wykorzystywanymi standardowo. Bardzo dobra zgodność wyników symulacji z danymi eksperymentalnymi wskazała, że technika QE-TPDA może być źródłem wysokiej jakości izobar adsorpcji. Uśrednione mapy rozkładu obsadzenia alkanów (rysunek 1b) ujawniły porządkowanie się adsorbentu w porach badanych zeolitów, które jest wynikiem przemiany typu porządek–nieporządek w fazie zaadsorbowanej. Zjawisko to jest znane w literaturze dla adsorpcji n-heksanu na zeolicie MFI jako tzw. efekt „współmiernego zamarzania” (*commensurate freezing*).

W publikacji II badano adsorpcję izomerów heksanu na zeolitach typu MFI i MEL w kontekście ich rozdziału. Bardziej rozgałęzione cząsteczki alkanów, takie jak 2,2- lub 2,3-dimetylobutan, charakteryzują się wyższą liczbą oktanową od ich pojedynczo rozgałęzionych izomerów, np. 2- i 3-metylopentanu. Ma to znaczenie np. w kontekście produkcji paliw lotniczych, które muszą charakteryzować się wyższą jakością. Badania adsorpcji rozgałęzionych alkanów na zeolitach typu MFI i MEL są wymagające ze względu na ograniczenia dyfuzyjne cząsteczek w porach tych materiałów. Dobra zgodność wyników obliczeń MC z danymi doświadczalnymi świadczy, że technika QE-TPDA jest dobrą metodą badania równowagi adsorpcji dla układów mogących charakteryzować się niską szybkością dochodzenia do stanu równowagi. W pracy tej zbadano również teoretyczną selektywność materiałów w stosunku do badanych cząsteczek wykazując, że w określonych warunkach

zeolit MFI może być selektywny względem pojedynczo rozgałęzionych izomerów heksanu.

Publikacja III jest poświęcona adsorpcji parafin na niezbadanym dotąd metodą QE-TPDA mikroporowatym glinofosforanie $\text{AlPO}_4\text{-5}$ o topologii sieci AFI. Jest to struktura izomorficzna m.in. do materiału SAPO-5, aktywnego katalitycznie w reakcjach krakingu i hydrokrakingu n-alkanów. Izobary eksperymentalne QE-TPDA dla cięższych n-alkanów (C5–C10) zostały precyzyjnie odtworzone w symulacjach Monte Carlo. Wyniki obliczeń pomogły w dokładnym rozróżnieniu, które części profili QE-TPDA odpowiadają adsorpcji w mikroporach, mezoporach międzyziarnowych, czy na powierzchni zewnętrznej materiału. Symulacje wykazały, że cząsteczki alkanów o krótkich łańcuchach (C1–C5) są adsorbowane w centrach adsorpcji utworzonych przez szersze odcinki kanałów $\text{AlPO}_4\text{-5}$, podczas gdy cząsteczki o dłuższych łańcuchach (C5–C10) lokują się w całej objętości kanałów tego materiału. W pracy wykorzystano także metody dynamiki molekularnej do zbadania kinetyki adsorpcji alkanów w badanym materiale proponując mechanizm tzw. dyfuzji rezonansowej.

W dalszej części pracy doktorskiej uwagę skupiono na właściwościach adsorpcyjnych zeolitów typu FAU oraz LTA (praca IV), które – w odróżnieniu od materiałów badanych w publikacjach I–III – w strukturze posiadają kationy poza sieciowe. Zeolity LTA i FAU są szeroko wykorzystywanymi w przemyśle materiałami mikroporowatymi, których zastosowania w roli katalizatorów oraz adsorbentów jonowymiennych wynikają z obecności kationów poza sieciowych. W pracy IV badano adsorpcję alkanów w pięciu materiałach o różnej zawartości kationów i dla większości z nich otrzymano bardzo dobrą zgodność symulacji z eksperymentami. Podobnie jak w przypadku adsorpcji rozgałęzionych izomerów heksanu w zeolitach typu MFI i MEL, dyfuzja długich liniowych alkanów przez okna zeolitów typu LTA jest powolnym procesem. Ponownie technika QE-TPDA okazała się być skuteczna do badania tego typu układów adsorbent–adsorbat. Zaobserwowano dwuetapową adsorpcję n-alkanów w zeolitach typu LTA, której mechanizm został wytłumaczony w oparciu o wyniki obliczeń Monte Carlo. Chociaż adsorpcja alkanów w zeolitach typu FAU okazała się być procesem jednoetapowym, zachodzi ona także w sposób niejednolity z powodu silnych oddziaływań lateralnych w warunkach bliskich nasycenia.

Tematem ostatniej opisanej w pracy publikacji V była adsorpcja polarnych oraz niepolarnych cząsteczek w stosunkowo niedawno zsyntetyzowanym mikroporowatym polimerze koordynacyjnym STAM-1. Struktura tego materiału jest niezwykle interesująca ze względu na obecność dwóch typów kanałów: hydrofilowych oraz hydrofobowych. W pracy wykazano, że jest ona elastyczna i może ulegać odwracalnym zmianom pod wpływem adsorbujących

się cząsteczek-gości, co jest znane w literaturze jako efekt „otwierania bramy” (*gate opening effect*). Mechanizm tej przemiany fazowej został wytłumaczony w oparciu o wyniki modelowania molekularnego. Pomiar QE-TPDA wody zostały także wykorzystane w celu stabilności w warunkach hydrotermalnych. Wyniki tych pomiarów pokazały, że STAM-1 traci swoje pierwotne właściwości sorpcyjne względem wody w znacznie niższej temperaturze niż wynikałoby to ze standardowych pomiarów termogravimetrycznych.

W tej pracy doktorskiej udało się pomyślnie połączyć symulacje molekularne adsorpcji alkanów metodą Monte Carlo badaniami doświadczalnymi techniką QE-TPDA dla szerokiej gamy materiałów mikroporowatych. Synergia metod eksperymentalnych oraz komputerowych pozwoliła na zrozumienie zjawisk zachodzących w makroskali na poziomie molekularnym. Badania prezentowane w pracy przyczyniły się pozytywnie do rozwoju techniki QE-TPDA, zwłaszcza w aspekcie interpretacji otrzymywanych wyników.