

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTOSKIEJ

Synteza, modyfikacja i charakterystyka zeolitowych materiałów dwuwymiarowych do zastosowań katalitycznych



Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

Justyna Małgorzata Grzybek

Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego

Praca doktorska wykonana opieką promotorską

Prof. dr hab. Barbary Gil

Kraków 2020

Wykorzystanie materiałów zeolitowych w procesach katalitycznych determinowane jest przez ich unikalne właściwości, wśród których wyróżnić można wysoką aktywność, selektywność oraz stabilność w warunkach przeprowadzanej reakcji. Jednak struktura mikroporowata uznawana za jedną z głównych zalet zeolitów jest zarazem ich wadą w przypadku reakcji biegnących z udziałem dużych cząsteczek, nie mających dostępu do centrów aktywnych zlokalizowanych wewnątrz mikroporów. Poprawa efektywności działania zeolitów jako katalizatorów może być realizowana na drodze optymalizacji syntez oraz modyfikacji-post-syntetycznych prowadzących do otrzymania materiałów o zmaksymalizowanej powierzchni zewnętrznej oraz zwiększonej dostępności centrów aktywnych. Niezwykle obiecujące w tym zakresie okazały się zeolity dwuwymiarowe, które dzięki swojej warstwowej budowie są podatne na modyfikacje post-syntetyczne, zwiększające dostępność centrów aktywnych dla dużych cząsteczek. Ich główną zaletą jest możliwość modyfikacji wzajemnego ułożenia warstw i chemicznej modyfikacji ich powierzchni, prowadzące do eliminacji ograniczeń dyfuzyjnych poprzez trwale rozdzielenie warstw na skutek wprowadzenia między warstwy pojedynczych atomów (tzw. stabilizacja) bądź związków chemicznych, takich jak SiO_2 (podpórkowanie).

Przedstawione w pracy badania opierają się na idei zmniejszania grubości warstw zeolitów, a zarazem efektywnego rozmieszczania tych warstw w przestrzeni, poprzez odpowiednie zapobieganie zapadnięciu i kondensacji warstw do klasycznej struktury trójwymiarowej oraz na koncepcji, że poprzez odpowiedni dobór parametrów syntezy oraz post-syntetycznym modyfikacjom zeolitów warstwowych można otrzymać bardziej aktywny i selektywny, a zarazem stabilny katalizator do reakcji biegnących z udziałem dużych cząsteczek. Opracowywane w pracy materiały bazują na nowej klasie warstwowych (dwuwymiarowych) zeolitów o strukturze MWW, o szczególnej właściwości, którą jest zlokalizowanie kwasowych centrów aktywnych nie tylko wewnątrz mikroporów, ale również na powierzchni warstw.

W pierwszym etapie pracy zsyntezowano zeolity MWW (MCM-22, MCM-56, MCM-49) i zbadano ich odporność hydrotermalną, w celu weryfikacji napotykaną w literaturze stwierdzeń dotyczących niższej trwałości zeolitów 2D względem zeolitów 3D. Przeprowadzone w pracy badania wskazały na dobrą krystaliczność (potwierdzoną przez badania dyfraktometryczne) oraz dobre właściwości teksturalne (potwierdzone przez niskotemperaturową adsorpcję-desorpcję N_2) zsyntezowanych w ramach pracy zeolitów MWW (MCM-22, MCM-56, MCM-49). Stwierdzono, że badane materiały charakteryzowała wysoka stabilność hydrotermalna, na co wskazał brak zmian strukturalnych, teksturalnych

i kwasowych nawet po poddaniu zeolitów działaniu wysokiej temperatury w środowisku wodnym (wielogodzinne gotowanie zeolitu pod wysokim ciśnieniem). Otrzymane wyniki wskazały na duży potencjał aplikacyjny zeolitów MWW w ujęciu zastosowań katalitycznych dla reakcji przebiegających z reagentami, których rozmiary przekraczają średnice mikroporów, przy czym ich aktywność silnie zależała od dostępności centrów glinowych zlokalizowanych na zewnętrznych powierzchniach warstw MWW i była tym większa im wyższe było stężenie powierzchniowych centrów kwasowych typu Brønsteda.

Wyeliminowanie ograniczeń dyfuzyjnych w zeolitach może odbywać się poprzez uzyskanie materiałów o zwiększonej dostępności centrów aktywnych już na etapie syntezy. Wykorzystanie specjalnie zaprojektowanego dwufunkcyjnego szablonu ukierunkowującego strukturę umożliwiło zahamowanie kondensacji warstw MWW i utworzenie jednowarstwowego zeolitu MIT-1 o mikrostrukturze przypominającej „domek z kart”. Zsyntezowany w pracy zeolit wyróżniły zarówno zwiększona powierzchnia właściwa, jak i dostępność centrów kwasowych w porównaniu do pozostałych zeolitów z rodziny MWW. W wyniku przeprowadzonych modyfikacji syntezy, polegających na wydłużeniu czasu jej trwania, otrzymano nowy, nie odpisywany dotąd warstwowy materiał MWW, który został nazwany akronimem UJM-1 (Uniwersytet Jagiellonski Material no. 1). Otrzymany materiał okazał się być wyjątkowo podatny na modyfikacje post-syntetyczne ze względu na słabe oddziaływania pomiędzy warstwami. Miało to odzwierciedlenie w aktywności katalitycznej zeolitu UJM-1 w reakcji alkilacji mezytylenu alkoholem benzylovym, która przewyższyła aktywność monowarstwowego zeolitu MIT-1 oraz pozostałych zeolitów z rodziny MWW.

Drugim kierunkiem projektowania katalizatorów zaimplementowanym w pracy były modyfikacje post-syntetyczne takie jak stabilizacja, upęczniecie oraz podpórkowanie, którym poddane zostały zeolity SSZ-70 (kolejny przedstawiciel rodziny MWW). Przeprowadzone modyfikacje dostarczyły istotnych, nie opisywanych dotąd w literaturze informacji na temat struktury i właściwości zeolitu SSZ-70. Ze względu na charakterystyczne przesunięcie warstw w kierunku $\langle 110 \rangle$ zeolit ten cechuje mniejsza ilość połączeń międzywarstwowych, które sprzyjały osiągnięciu wysokiej wydajności procesów upęczenia i podpórkowania, czego konsekwencją była poprawa właściwości teksturalnych i katalitycznych względem materiałów wyjściowych. Wprowadzenie podpórek SiO_2 między warstwy SSZ-70 skutkowało wyższą aktywnością i selektywnością w reakcji alkilacji mezytylenu alkoholem benzylovym w porównaniu do trójwymiarowych zeolitów z rodziny MWW.

W toku przeprowadzanych badań udowodniono, że dwuwymiarowe zeolity z rodziny MWW stanowią grupę materiałów o wysokim potencjale aplikacyjnym i mogą

z powodzeniem być wykorzystywane jako kwasowe katalizatory reakcji przebiegających z udziałem dużych cząsteczek organicznych. Zeolity te charakteryzuje bowiem, poza wysoką aktywnością i selektywnością, również wysoka stabilność centrów aktywnych w warunkach hydrotermalnych. Uzyskane wyniki pokazały kluczowe znaczenie doboru warunków syntezy oraz modyfikacji post-syntetycznych na aranżację warstw i aktywność katalizatorów zeolitowych. Stwierdzono, że odpowiedni dobór szablonu ukierunkowującego strukturę zeolitów pozwala na otrzymanie aktywnych katalizatorów o unikalnej architekturze sieci, dostosowanej do potrzeb danej reakcji katalitycznej już na drodze jednoetapowej syntezy hydrotermalnej. Dodatkowo, podobny wynik można osiągnąć również na drodze modyfikacji post-syntetycznych, polegających na „otwarciu” struktury i utworzeniu mezoporów między sąsiadującymi warstwami zeolitów. Zaproponowane w pracy metody projektowania katalizatorów heterogenicznych rozwiązują problem ograniczonej stosowalności mikroporowatych zeolitów i pozwalają na uzyskanie materiałów cechujących się wysoką aktywnością i selektywnością w reakcjach biegnących z udziałem dużych cząsteczek organicznych.

Publikacje w ramach badań poprowadzonych do pracy doktorskiej:

1. A. Gil, W. J. Roth, J. Grzybek, A. Korzeniowska, Z. Olejniczak, M. Eliáš, M. Opanasenko, J. Čejka
The effect of hot liquid water treatment on the properties and catalytic activity of MWW zeolites with various layered structures
Catalysis Today, 304, 22-29, 2018, **IF=4.655**
2. J. Grzybek, W.J.Roth, B. Gil, A. Korzeniowska, M. Mazur, J. Čejka, R.E.Morris
A new layered MWW zeolite obtained by direct synthesis with the bifunctional surfactant template
Journal of Material Chemistry A, 7, 7701-7709, 2019, **IF=10.172**
3. J. Grzybek, M. Kubu, W. J. Roth, B. Gil, J. Čejka, V. Kasneryk
Structural transformation and chemical modifications of the unusual layered zeolite MWW form SSZ-70
Catalysis Today, DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.006, **IF=4.655**